

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 83

1. *Über eine Nullmethode zur Messung von Widerständen mit kurzen Stromstößen;*
von J. Malsch und M. Wien

Vor einiger Zeit hat einer von uns¹⁾ in diesen Annalen eine Methode beschrieben, um Widerstände bei hohen Spannungen mittels kurzer Stromstöße zu messen, und diese Methode wurde dann dazu verwandt, um das Verhalten elektrolytischer Widerstände bei hohen Feldstärken zu studieren.²⁾

Die Methode erwies sich jedoch im Laufe der Untersuchung als nicht genau genug, um die zum Teil sehr kleinen Widerstandsänderungen mit Sicherheit zu bestimmen. Im folgenden soll nun über eine Abänderung der Methode berichtet werden, die aus der Ausschlags- eine Nullmethode macht und dadurch ihre Genauigkeit außerordentlich erhöht.

Die alte Ausschlagsmethode war kurz folgende: Ein Kondensator wird durch eine Funkenstrecke und den zu untersuchenden Widerstand entladen, und die Selbstinduktion des Schwingungskreises so gewählt, daß die Schwingung annähernd aperiodisch ist. Die Messung des Widerstandes erfolgt durch die Beobachtung des Stromeffekts einer Einzelentladung des Kondensators mittels eines lose gekoppelten aperiodischen Kreises mit Thermoelement und Galvanometer. Der unbekannte Widerstand wird durch einen bekannten ersetzt, der abgeändert wird, bis die Ausschläge des Galvanometers bei abwechselnder Einschaltung des unbekannten und des bekannten Widerstandes gleich sind. Die Genauigkeit betrug etwa 1 Proz.

1) M. Wien, Ann. d. Phys. 73. S. 161—181. 1924.

2) M. Wien, a. a. O.; J. Malsch u. M. Wien, Physikal. Ztschr. 25. S. 559—62. 1924.

Not to
be taken
from
Room

I. Methode und Versuchsanordnung

Die größten Fehlerquellen der bisherigen Methode bestanden darin, daß

1. die benutzten Thermoelemente eine Inkonstanz zeigten, die mit dem Gebrauche zunahm;

2. der Funkenübergang trotz starker Bestrahlung und Wahl eines besonders geeigneten Induktoriums immer unregelmäßig war, vor allem bei kleinen Kapazitäten.

Zu 1. Die Thermoelemente hatten die Eigentümlichkeit, um so empfindlicher zu werden, je länger sie in Gebrauch waren. Mit der Zunahme an Empfindlichkeit war jedoch immer eine Verminderung der Meßgenauigkeit verbunden. Dieser Umstand läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die zeitweilig am Thermoelement liegende hohe Spannung eine allmähliche Verfeinerung der Drähte durch Zerstäuben bewirkt, die schließlich eine Zerstörung der Lötstelle zur Folge hat. Die Zerstäubung und Zerstörung müssen um so schneller erfolgen, je kürzer die Zeiten der Kondensatorentladung des Hauptstromkreises sind, d. h. je größer die am Thermoelement auftretenden Spannungen sind. Die Beobachtungen bestätigen dies durchweg. Wir ersetzten auf den Rat von Professor Busch, der eine derartige Anordnung früher mit Erfolg benutzt hatte, das Thermoelement durch eine Baretteranordnung mit kleinen Osramglühlämpchen, wie sie sogleich weiter unten näher beschrieben werden wird, und die sich als viel konstanter und stabiler erwies.

Zu 2. Die durch die unregelmäßige Wirkung des Funkens verursachten Fehler konnten grundsätzlich bei der Ausschlagsmethode nicht vermieden werden, wenn man auch alle Mittel zum Konstanthalten des Funkens anwandte. Infolgedessen wurde die Ausschlagsmethode durch eine Nullmethode ersetzt, die im folgenden näher beschrieben werden soll.

Nullmethode

Grundlage der Methode. Der aus Funkenstrecke, Kapazität und Selbstinduktion bestehende Schwingungskreis (vgl. Fig. 1 teilt sich an einer Stelle in zwei kongruente Zweige. In diesen beiden Zweigen befinden sich außer den zu vergleichenden

Widerständen R_1 und R_2 zwei Kopplungsspulen L_1 und L_2 , die mit einer Baretteranordnung verbunden sind, auf die sie durch Induktion wirken. Da die beiden Wege ganz gleich sind, so ist in beiden der Strom von gleicher Intensität und

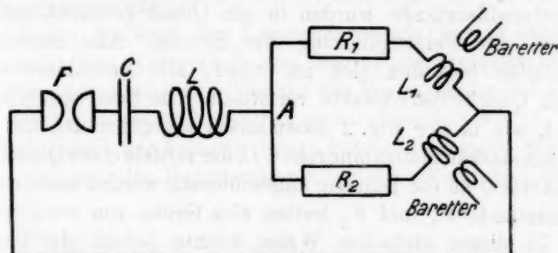


Fig. 1

gleichem zeitlichem Verlauf. Bei einer vollkommen symmetrischen Anordnung müssen die beiden Empfangsdrähte (Glühlämpchen der Baretteranordnung) gleich erwärmt werden und das Galvanometer im Brückenweg der Baretteranordnung darf keinen Ausschlag zeigen. Wir haben es also mit einer Nullmethode zu tun.

Versuchsanordnung

Im einzelnen wird die Versuchsanordnung des Baretters durch die Fig. 2 dargestellt. Die Selbstinduktion der Strom-

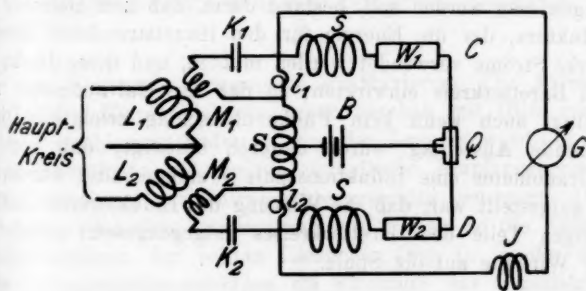


Fig. 2

verzweigungen L_1 und L_2 wirken auf die Kopplungsspulen M_1 und M_2 ein. Die Kopplung kann in genauer Weise geändert werden, da es auf diese und ihre Konstanz sehr ankommt.

Die Spulen M_1 und M_2 waren mit zwei Lämpchen ohne Fassung l_1 und l_2 , von denen uns in freundlichster Weise die Firma Osram eine größere Anzahl zur Verfügung stellte, über große Kapazitäten K_1 und K_2 verbunden. Die Lämpchen und die übrigen Baretterwiderstände wurden in ein Ölbad gebracht, mit Ausnahme der Feinregulierung der Brücke. Alle notwendigen Lötstellen befanden sich im Ölbad, alle Anschlüsse wurden durch Quecksilberkontakte vermittelt. Die Feinregulierung bestand, wie in der Fig. 2 schematisch angegeben ist, aus einem 0,5 mm starken Manganindraht CD , der mittels eines Quecksilberkontaktes Q an die Batterie angeschlossen werden konnte.¹⁾ Die Widerstände W_1 und W_2 hatten eine Größe von etwa 20 Ohm.

In dieser einfachen Weise konnte jedoch die Baretteranordnung noch nicht benutzt werden. Es zeigte sich, daß auch nach Kompensation der Brückenwiderstände bei der Kondensatorentladung unregelmäßige Galvanometerausschläge bald nach rechts, bald nach links erfolgten. Diese Erscheinung konnte durch Anbringung von Spulen SS im Baretterkreis (vgl. Fig. 2) beseitigt werden. Die Spulen sollten bewirken, daß die Hochfrequenzströme sich im wesentlichen nur über die Lämpchen ausbreiten konnten. Daher mußte der Hochfrequenzwiderstand dieser Spulen groß sein gegen den Ohmschen Widerstand der Lämpchen.

Eine andere Fehlerquelle, auf die an dieser Stelle gleich hingewiesen werden soll, bestand darin, daß zum Betriebe des Induktors, der die Energie für den Hauptstromkreis lieferte, starke Ströme verwendet werden mußten, und diese direkt auf den Baretterkreis einwirkten, so daß das Galvanometer ausschlug, auch wenn kein Funkenüberschlag erfolgte. Dieser störende Ausschlag wurde dadurch beseitigt, daß vor das Galvanometer eine Induktionsspule J eingeschaltet wurde, die so aufgestellt war, daß die Wirkung des Induktoriums auf die übrigen Teile des Baretterkreises entgegengesetzt gleich war der Wirkung auf die Spule.

1) Später wurde dieser durch eine von der Firma Carl Zeiss-Jena für andere Zwecke konstruierte Vorrichtung ersetzt, bei dem auf einen Platin-Iridiumdraht ein Kontakt von Kruppschem V II A-Eisen mikrometrisch verschoben werden kann. Diese Vorrichtung zeigte einen sehr sicheren Kontakt und ist auch für andere Zwecke sehr zu empfehlen.

Es ist selbstverständlich, daß besonders bei großen Widerständen der ganze Schwingungskreis gut isoliert sein mußte.

Besondere Sorgfalt mußte verwandt werden, um die richtigen, möglichst gleichen Glühlämpchen für die Baretteranordnung auszuwählen.

Bei der Auswahl der Lämpchen wurde darauf geachtet, daß sowohl ihre Widerstände (bei bestimmter Stromstärke) als auch ihre Charakteristiken (Verlauf des Widerstandes bei Änderung der Stromstärke) möglichst genau dieselben waren. Die Empfindlichkeit der Lampen hängt bekanntlich stark von dem Strom ab, der die Baretteranordnung durchfließt und besitzt

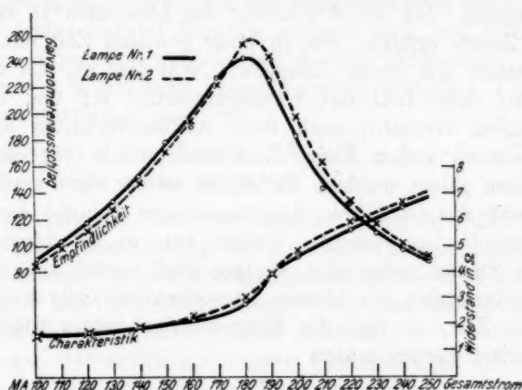


Fig. 3

für eine bestimmte Stromstärke ein Maximum. Die Aufnahme der beiden Empfindlichkeitskurven geschah mit Hilfe unserer alten Ausschlagsmethode; an eine der Lampen wurde der mit dem Hauptkreis gekoppelte aperiodische Empfangskreis angeschlossen und der Galvanometerausschlag gemessen. Durch Variation der Grundstromstärke erhält man so die Empfindlichkeitskurven der beiden Lämpchen (Fig. 3), in der direkt die Galvanometerausschläge als Funktion des Grundstromes aufgetragen sind. Darunter sind auch die Charakteristiken der beiden Lämpchen gezeichnet. Man sieht, daß sowohl die Empfindlichkeitskurven als auch die Charakteristiken der beiden Lämpchen sehr wenig voneinander verschieden sind.

Durch passende Wahl der vier Brückenzeige konnte dann leicht erreicht werden, daß die Empfindlichkeit der beiden Lampen annähernd die gleiche war.

Damit war aber unsere Aufgabe noch nicht gelöst, denn es zeigte sich, daß die Lampen noch eine verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeit besaßen. Die Folge davon war, daß das Galvanometer nicht ruhig stand, sondern einen langsamen oszillierenden Ausschlag aufwies. Der Ausschlag ging etwa zuerst nach rechts, dann nach links, um dann noch einmal nach rechts zu gehen, obgleich das Galvanometer jetzt aperiodisch gedämpft war. Der oszillierende Ausschlag ist dadurch zu erklären, daß die Abkühlung der Lämpchen in verschiedenen Zeiten erfolgt. Bis zu einer gewissen Zeit nimmt der Widerstand des einen Lämpchens schneller ab, als der des anderen; dann tritt das Entgegengesetzte ein und so fort. Wir haben versucht, auch diese Abkühlungszeiten einander anzugleichen, indem kleine Zusatzwiderstände vor eines der Lämpchen gelegt wurden. Es gelingt so für einen bestimmten Stromstoß das Oszillieren des Ausschlages beinahe ganz zum Verschwinden zu bringen, jedoch tritt es bei Stromstößen anderer Stärke mehr oder weniger groß wieder auf. Außerdem ändern sich die kleinen Lämpchen bei Gebrauch etwas mit der Zeit, so daß die Kompensation immer wieder neu eingereguliert werden mußte.

Beispiele von Versuchsreihen

Wenn man sehr genau gleiche Lämpchen zur Verfügung hat, so kann man die „absolute Nullmethode“ anwenden, und einfach die beiden Widerstände R_1 und R_2 miteinander abgleichen, bis der Galvanometerausschlag Null ist.

Beispiel. Die Größen im Schwingungskreis waren:

$$C = 1450 \text{ cm},$$

$$L = 2,0 \cdot 10^4 \text{ cm},$$

$$R_1 \approx 180 \, \Omega,$$

$$R_2 \approx 180 \, \Omega.$$

Schlagweite der Funkenstrecke: $F = 4 \text{ mm}$.

Zunächst wird auf vollständige Kompensation eingestellt. Die gemessenen Galvanometerausschläge sind:

$$0, 0, 0, 0, 0, 0, +1, 0, 0, -1, 0, 0, \\ \text{also im Mittel } 0,0.$$

Dabei sind Schwankungen um etwa $\pm \frac{1}{2}$ Skalenteile nicht mehr in der Messung aufgenommen. Solche Schwankungen treten durch kleine, unvermeidliche Ungleichheiten der Lämpchen leicht auf.

Zum Beweis dafür, daß zur Ausführung der Widerstandsmessung einige Beobachtungen bei vollkommener Kompensation genügen, sofern man die Meßgenauigkeit nicht weiter als auf einige Zehntel Promille steigern will, soll jetzt eine Meßreihe angegeben werden, bei der der Widerstand R_1 um 0,15 Ohm, d. h. um 0,83 Promille geändert wurde. Die Galvanometerausschläge sind jetzt:

$$+5, +6, +6, +6, +5, +7, +7, +5, +5, +7, \\ \text{also im Mittel } +5,9.$$

Wir sehen daraus, daß ein Ausschlag von 5,9 Skalenteilen einer Widerstandsänderung um 0,83 Promille entspricht, also einem Skalenteil eine Widerstandsänderung von 0,14 Promille. Messungen auf 0,2 Promille lassen sich also durch direkten Vergleich ohne jede Interpolation erzielen.

Wegen der erwähnten kleinen Ungleichheiten der Lämpchen haben wir es im allgemeinen vorgezogen, an Stelle der absoluten Nullmethode einen *Restausschlag* des Galvanometers beizubehalten, und den zu untersuchenden Widerstand mit einem bekannten konstanten Widerstand¹⁾ abwechselnd in den einen Zweig der Stromverzweigung einzuschalten, und so diese beiden Widerstände miteinander abzugleichen. Die beiden Widerstände werden unter genau den gleichen Umständen von dem Stromstoß durchflossen und durch Hinzufügung von Hochfrequenzwiderständen²⁾ abgeglichen, bis nur noch ein kleiner

1) Vgl. M. Wien, a. a. O., S. 171.

2) E. Schott, Jahrb. f. drahtlose Tel. 18. S. 103. 1921. Die Widerstände bestehen aus dünnen, kurzen, in Glasröhren eingeschlossenen Manganindrähten. Sie mußten öfter nachgeprüft werden, da ihr Wert bei den kurzen starken Stromstößen sich manchmal änderte; gelegentlich brannten sie auch durch.

Restausschlag übrig bleibt. Ganz kleine Differenzen dieses Restausschlages konnten, wie die Ausschläge bei der Wage, noch rechnerisch berücksichtigt werden, nachdem die „Empfindlichkeit“, d. h. der Ausschlag für eine bestimmte Widerstandsdifferenz vorher festgestellt war. Einige Beispiele werden sofort zeigen, wie das zu verstehen ist. Darin bedeutet „Gefäß“ den zu untersuchenden Widerstand, „Röhre“ den konstanten Vergleichswiderstand.

Tabelle 1

NH_4Cl : $\alpha = 0,001$ $R = 187,4$ $F = 2$ mm
 Ausschlag annähernd = 0 für $\Delta R_0 = 1,51 \Omega$

Restausschläge	
Röhre	Gefäß
2,1	2,2
2,2	2,4
2,4	2,7
2,5	2,8
Mittel: 2,3	2,5

Die Differenz des Ausschlags ist +0,2 Skalenteile, und da 7,5 Skalenteile = 1Ω waren, so mußte zu ΔR_0 $0,2 : 7,5 = 0,03 \Omega$ hinzugefügt werden, also $\Delta R = 1,51 + 0,03 = 1,54 \Omega$.

In den meisten Fällen handelt es sich darum, eine Widerstandsänderung zu beobachten, z. B. bei Erhöhung des Feldes. Um einen Begriff von der Art und Genauigkeit der Messung zu geben, sei hier die vollständige Versuchsreihe angeführt, zu der die obige Einzelmessung gehört. Sie ist beliebig aus vielen Hunderten herausgegriffen. Es handelt sich hier darum, den Unterschied bei einem Flüssigkeitswiderstand für 2 Spannungen, die den Funkenkenstrecken $F = 2$ mm und $F = 10$ mm entsprechen, festzustellen. Es wurde dabei mehrfach zwischen $F = 2$ und $F = 10$ mm gewechselt. Die vollständige Reihe ist in Tab. 2 gegeben. Darin ist ΔR_α die Korrektur, welche dem Restausschlag α entspricht. Die Größe $\Delta R(10) - \Delta R(2)$ ist die beobachtete Differenz des Widerstandes für $F = 10$ und $F = 2$ mm.

Man sieht, daß die Genauigkeit sehr groß ist. Die Abweichungen von dem Mittelwert dieser Differenz (4,65 Ohm) beträgt höchstens etwa $0,05 \Omega$; da der Gesamtwiderstand

Tabelle 2

Ganze Versuchsreihe

$F =$	2 mm	10 mm	2 mm	10 mm	2 mm	10 mm	2 mm
$\Delta R_0 =$	1,51 Ω	6,13 Ω	1,51 Ω	6,13 Ω	1,51 Ω	6,13 Ω	1,51 Ω
$\Delta R_\alpha =$	+0,03 "	+0,03 "	+0,04 "	+0,09 "	-0,03 "	-0,01 "	-0,07 "
$\Delta R =$	1,54 "	6,16 "	1,55 "	6,22 "	1,48 "	6,12 "	1,44 "
$\Delta R(10) - \Delta R(2) =$		4,62 "		4,70 "		4,66 "	

Restausschläge (α)

Empfindlichkeit: bei $F = 2 \text{ mm}$ $\alpha = 7,5$ Skalenteile für 1Ω , bei $F = 10 \text{ mm}$ $\alpha = 115$ Skalenteile für 1Ω

	2 mm		10 mm		2 mm		10 mm		2 mm		10 mm		2 mm	
	Röhre	Gefäß	Röhre	Gefäß	Röhre	Gefäß	Röhre	Gefäß	Röhre	Gefäß	Röhre	Gefäß	Röhre	Gefäß
$\alpha = \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right.$	2,1	2,2	92	98	3,1	3,8	104	123	5,5	5,1	142	142	3,2	2,3
	2,2	2,4	94	101	3,5	3,9	116	124	5,8	5,3	146	146	3,2	2,8
	2,4	2,7	101	101	4,0	4,0	123	130	5,5	5,2	149	147	3,0	2,6
	2,5	2,8	105	105	4,1	4,1	131	134	5,2	5,5	152	151	3,0	2,6
Mittel =	2,3	2,5	98	101	3,7	3,95	118,5	129	5,5	5,3	147	146	3,1	2,6
Differenz =	2,5—2,3=0,2		101—98=3,0		3,95—3,7=0,25		129—118,5=10,5		5,3—5,5=-0,2		146—147=-1,0		2,6—3,1=-0,5	
ΔR_{α} =	= +0,03 Ω		= +0,03 Ω		= +0,04 Ω		= +0,09 Ω		= -0,03 Ω		= -0,01 Ω		= -0,07 Ω	

$R = 187,4$ Ohm war, so erreicht die Genauigkeit kleine Bruchteile eines Promille. Diese außerordentlich große Empfindlichkeit, die noch gesteigert werden kann und die die Empfindlichkeit der Kohlrauschschen Methode wohl übertrifft, läßt sich jedoch, wie sogleich gezeigt werden soll, nicht überall voll ausnutzen.

Fehlerquellen und Grenzen der Methode

Die Nullmethode erlaubt es, zwei Widerstände genau miteinander zu vergleichen und auch sehr verschiedene Dauer der Stromstöße und sehr verschiedene Spannungen dabei anzuwenden. Bei normalen Widerständen, die keine Komplikationen in sich bergen, würde mithin ein sehr weites Gebiet untersucht werden können. Leider sind gerade bei den Flüssigkeitswiderständen, auf die die Methode zunächst angewandt wurde, störende Fehlerquellen vorhanden, die die Messung erschweren und das Anwendungsgebiet der Methode einschränken.

Einmal verursacht die Kapazität der Flüssigkeitswiderstände, welche infolge der dielektrischen Eigenschaften der Platten (vgl. Fig. 6b, S. 321) und der hohen Dielektrizitätskonstante des Wassers auftritt, bei kurzer Stoßdauer schwer zu übersehene Fehler. Auf diese Wirkung ist schon in unseren früheren Veröffentlichungen hingewiesen worden. Dort ist gesagt worden, daß man durch Parallelschalten einer Kapazität zu dem Vergleichswiderstand die Wirkung der Kapazität des zu untersuchenden Widerstandes aufheben könnte. Dies ist an sich richtig, jedoch zeigte es sich bei unserer jetzigen genaueren Methode, daß noch Nebenwirkungen der Kapazität übrig bleiben, die die Sicherheit der Messungen beeinträchtigen. Diese Nebenwirkungen beruhen darauf, daß die kompensierende Kapazität Kraftlinien nach anderen Teilen des Schwingungskreises ausstreut, die Fehler verursachen. Diese Schwierigkeit wurde z. T. dadurch gelöst, daß der Vergleichswiderstand von derselben Form gewählt wurde, wie der zu untersuchende, nur daß Abstand und Fläche der Elektroden größer genommen wurden, und zwar so, daß nicht nur der Widerstand, sondern auch die Kapazität annähernd so groß war wie bei dem zu untersuchenden Widerstand.

Jedoch zeigten sich auch hier noch Unsicherheiten, die besonders bei großen Widerständen und sehr kurzen Stromstößen die Messungen beeinträchtigten und die auf kapazitive Nebenwirkungen geschoben werden mußten.

Durch diese kapazitiven Wirkungen wird die absolute Messung der Widerstände erschwert; die Fehler fallen natürlich bei relativen Messungen fort, wenn man z. B. die Wirkung des Feldes bei dem gleichen Flüssigkeitswiderstand durch Erhöhung der Funkenspannung mißt. Hier kommt die volle Genauigkeit der Methode zur Geltung. Unsicherer wird der Vergleich verschiedener Flüssigkeiten in demselben Gefäß, weil man zur frischen Füllung das Gefäß aus der Anordnung heraus und es wieder hineinsetzen muß. Die Unsicherheit wird am größten, wenn man Messungen in verschiedenen Gefäßen miteinander vergleichen will. In der folgenden Arbeit wird noch näher darauf eingegangen werden.

In dem nächsten Abschnitt sollen noch einige Besonderheiten der Methode näher betrachtet werden, die bei den Messungen eine wichtige Rolle spielen.

II. Sonderfragen, die bei der Methode auftreten

a) Maximalspannung und wirksame mittlere Spannung am Widerstand

Die wichtigste Aufgabe der neuen Methode war die, elektrolytische Widerstände bei sehr hohen Feldstärken zu messen, insbesondere die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke zu untersuchen. Wie in der folgenden Arbeit gezeigt werden wird, ergab sich vor allem bei hohen Feldern das Resultat, daß mit wachsender Spannung die Leitfähigkeit elektrolytischer Lösungen proportional mit der Feldstärke wächst.

Um den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Feldstärke auch quantitativ übersehen zu können, ist es notwendig, die bei der Messung wirkende Spannung näher zu definieren und aus ihr und den Abmessungen der elektrolytischen Widerstände die Feldstärke zu berechnen. Statt der zeitlich wechselnden Spannung während der Kondensatorentladung führen wir eine „wirksame mittlere Spannung“ ein, die für unsere Messungen maßgebend ist.

Als charakteristisch für die Feldstärke könnte man zunächst die *Maximalspannung* am Widerstand ansehen; sie hängt von den Konstanten des Schwingungskreises, und zwar vor allem vom Dekrement ab.

Die Abhängigkeit läßt sich durch bekannte Formeln im periodischen und im aperiodischen Gebiet darstellen¹⁾ und wird durch Fig. 4, Kurve 1 wiedergegeben. Man sieht schon aus dieser Figur, daß bei kleinen Dekrementen die Maximal-

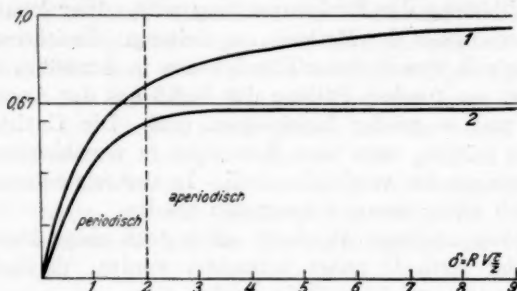


Fig. 4

spannung erheblich abnimmt, so daß man, um Spannungseffekte bei den Widerstandsmessungen zu studieren, größeres Dekrement verwenden muß.

Nun ist aber bei den Messungen nicht die Maximalspannung maßgebend, sondern eine *mittlere Spannung*, die von der Art der Meßmethode des Widerstands abhängt. Es wurde bei den Versuchen eine Abhängigkeit der elektrolytischen Widerstände von der Feldstärke beobachtet, die sich schreiben läßt:

$$(1) \quad R = R_0 (1 - b |i|) = R_0 (1 - \beta |\mathcal{E}|).$$

Darin bedeutet:

R_0 den Anfangswiderstand, b, β Koeffizienten,
 i die Stromstärke, \mathcal{E} die Feldstärke.

Bei der Methode wird experimentell ein konstanter Widerstand bestimmt, der im Thompsonschen Schwingungskreis genau so wirkt, wie der nach Gleichung (1) gegebene Wider-

1) Vgl. z. B. A. Fränkel, Theorie der Wechselströme S. 270 bis 272. 1921.

stand, so daß der eine mit dem anderen vertauscht werden kann. Unsere Aufgabe besteht darin, theoretisch zu untersuchen, was dies bei der angewandten Methode bedeutet. Bei der Messung wird der Stromeffekt $\int i^2 dt$ bestimmt und die Widerstände \bar{R} und R werden so abgeglichen, daß

$$\int_0^{\infty} i^2 dt / \bar{R} = \int_0^{\infty} i^2 dt / R$$

ist. Nun wird aber die gesamte Energie $V^2 C/2$ jeweils im Widerstand verzehrt, wenn wir einstweilen von der im Funken verzehrten Energie¹⁾ und der durch Koppelung dem Primärkreis entzogenen Energie absehen.²⁾ Es gilt also

$$\frac{V^2 C}{2} = \bar{R} \int_0^{\infty} i^2 dt / \bar{R} = \int_0^{\infty} i^2 R dt = R_0 \int_0^{\infty} i^2 dt - R_0 b \int_0^{\infty} i^2 |i| dt$$

und damit

$$\int_0^{\infty} i^2 dt = \frac{V^2 C}{2 \bar{R}} = \frac{V^2 C}{2 R_0} \left(1 + \frac{2b R_0}{V^2 C} \int_0^{\infty} i^2 |i| dt \right).$$

Wir beschränken uns jetzt darauf, daß in Gleichung (1) die auftretenden Widerstandsänderungen klein sind, dann

genügt in unserer Annäherung die Berechnung von $\int_0^{\infty} |i| i^2 dt$ aus der Differentialgleichung

$$R_0 i + L \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} \int i dt = 0.$$

Mit den Anfangsbedingungen:

$$t = 0: \frac{1}{C} \int i dt = -V, \quad i = 0,$$

die als Lösung hat

$$i = \frac{V}{\sqrt{R^2 - 4 \frac{L}{C}}} (e^{\gamma_1 t} - e^{\gamma_2 t}),$$

1) Der Einfluß des Funkens wird später in der Weise berücksichtigt, daß statt $V^2 C/2$ ein Wert $p \cdot V^2 C/2$ eingeführt wird, so daß $p V^2 C/2$ die experimentell festgestellte, im Widerstand verzehrte Energiemenge darstellt. p wurde kalorimetrisch zu etwa $\frac{9}{17}$ ermittelt und zwar für einen weiten Bereich des Funkenpotentials.

2) Die Koppelung konnte bei der großen Empfindlichkeit der Baretteranordnung sehr klein gehalten werden.

wenn bedeutet

$$\gamma_{1,2} = -\frac{R}{2L} \pm \sqrt{\left(\frac{R}{2L}\right)^2 - \frac{1}{LC}}.$$

Wir berechnen nun die Werte $\int |i|^2 dt$ zweckmäßig getrennt für die Fälle

1. Die Kondensatorentladung ist aperiodisch.

2. „ „ „ periodisch.

1. Die Kondensatorentladung ist aperiodisch

$$\delta = R\sqrt{\frac{C}{L}} \geq 2.$$

In diesem Falle können wir statt $\int_0^\infty |i|^2 dt$ immer schreiben $\int_0^\infty i^2 dt$, da i während der Entladung das Vorzeichen nicht wechselt. Dann ist

$$\begin{aligned} \int_0^\infty i^2 dt &= \frac{V^2 \left[\int_0^\infty (e^{3\gamma_1 t} - 3e^{(2\gamma_1 + \gamma_2)t} + 3e^{(\gamma_1 + 2\gamma_2)t} - e^{3\gamma_2 t}) dt \right]}{\left(R^2 - 4\frac{L}{C} \right) \sqrt{\left(R^2 - 4\frac{L}{C} \right)}} \\ &= -\frac{V^2}{\left(R^2 - 4\frac{L}{C} \right)^{3/2}} \left[\frac{\gamma_2 - \gamma_1}{3\gamma_1 \gamma_2} - \frac{3(\gamma_2 - \gamma_1)}{(2\gamma_1 + \gamma_2)(2\gamma_2 + \gamma_1)} \right], \end{aligned}$$

oder mit $\delta = R\sqrt{\frac{C}{L}}$

$$\int_0^\infty i^2 dt = \frac{2V^2 C \delta^2}{3R_0^2 (1 + 2\delta^2)},$$

so daß man erhält:

$$\int_0^\infty i^2 dt = \frac{V^2 C}{2R} = \frac{V^2 C}{2R_0} \left(1 + b \frac{4V\delta^2}{3R_0(1 + 2\delta^2)} \right).$$

Es wirkt also in unserem Schwingungskreis bei Beobachtung des Stromeffektes ein sich nach Gleichung (1) ändernder Widerstand genau so wie ein konstanter Widerstand von der Größe

$$R = R_0 / \left(1 + b \frac{4V}{3R_0} \frac{\delta^2}{(1 + 2\delta^2)} \right) = R_0 \left(1 - \frac{4}{3} b \frac{V}{R_0} \frac{\delta^2}{1 + 2\delta^2} \right)$$

oder: wir können uns den sich nach Gleichung (1) ändernden Widerstand ersetzt denken durch einen konstanten Widerstand, an dem die Gleichspannung angelegt ist:

$$\bar{V} = \frac{4}{3} \frac{\delta^2}{1 + 2\delta^2} V.$$

2. Fall. Die Schwingungen sind periodisch gedämpft. In diesem Fall kommen wir nicht mehr mit der Berechnung von $\int_0^\infty i^3 dt$ aus, da der Strom i während der Entladung sein Vorzeichen wechselt. Wir erhalten jetzt

$$\frac{V^2 C}{2} = R_0 \int_0^\infty i^2 dt - R_0 b \int_0^\infty |i|^3 dt$$

und damit

$$\int_0^\infty i^2 dt = \frac{V^2 C}{2R_0} \left(1 + b \frac{2R_0}{V^2 C} \int_0^\infty |i|^3 dt \right).$$

Es berechnet sich

$$\begin{aligned} \int_0^\infty |i|^3 dt &= \int_0^\tau i^3 dt - \int_\tau^{2\tau} i^3 dt + \int_{2\tau}^{3\tau} i^3 dt - \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \int_{n\tau}^{(n+1)\tau} i^3 dt, \end{aligned}$$

wenn τ die Zeit einer Halbperiode bedeutet:

$$\tau = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{1}{LC} - \left(\frac{R}{2L}\right)^2}}$$

(vgl. Fig. 5).

Ausführung des Integrals ergibt:

$$\int_0^\infty |i|^3 dt = \frac{V^3}{\left(\sqrt{R^2 - 4\frac{L}{C}}\right)^3} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n$$

$$\left[\frac{e^{3\gamma_1 t}}{3\gamma_1} - \frac{3}{2\gamma_1 + \gamma_2} e^{(2\gamma_1 + \gamma_2)t} + \frac{3}{2\gamma_2 + \gamma_1} e^{(\gamma_1 + 2\gamma_2)t} - \frac{e^{3\gamma_2 t}}{\gamma_2} \right]_{n\tau}^{(n+1)\tau}$$

oder

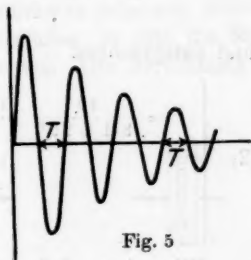


Fig. 5

$$\int_0^{\infty} |i| i^2 dt = \frac{V^3}{\left(\sqrt{R^2 - 4 \frac{L}{C}}\right)^3} \left[\frac{e^{3\gamma_1 \tau} - 1}{3\gamma_1(1 + e^{3\gamma_1 \tau})} - \frac{3(e^{2\gamma_1 + \gamma_2} \tau - 1)}{(2\gamma_1 + \gamma_2)(1 + e^{(2\gamma_1 + \gamma_2)\tau})} + \frac{3(e^{(\gamma_1 + 2\gamma_2)\tau} - 1)}{(\gamma_1 + 2\gamma_2)(1 + e^{(\gamma_1 + 2\gamma_2)\tau})} - \frac{e^{3\gamma_2 \tau} - 1}{3\gamma_2(1 + e^{3\gamma_2 \tau})} \right],$$

denn

$$\sum_0^{\infty} (-1)^n \left[\frac{e^{a\tau}}{b} \right]_{n\tau}^{(n+1)\tau} = \frac{e^{a\tau} - 1}{b} \sum_0^{\infty} (-e^{a\tau})^n = -\frac{1 - e^{a\tau}}{b(1 + e^{a\tau})}$$

da ferner

$$e^{3\gamma_1 \tau} = e^{3\gamma_2 \tau} = e^{(2\gamma_1 + \gamma_2)\tau} = e^{(\gamma_1 + 2\gamma_2)\tau} = -e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}$$

ist, folgt

$$\int_0^{\infty} |i| i^2 dt = \frac{1 + e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}}{1 - e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}} \int_0^{\infty} i^3 dt.$$

Wir erhalten also jetzt als Ersatzwiderstand

$$R = R_0 \left(1 - b \frac{4\delta^2}{3(1 + 2\delta^2)} \frac{1 + e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}}{1 - e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}} \frac{V}{R_0} \right)$$

und entsprechend

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{V} &= \frac{4\delta^2}{3(1 + 2\delta^2)} \frac{1 + e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}}{1 - e^{-\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}}} V \\ &= \frac{4\delta^2}{3(1 + 2\delta^2)} \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}}} - 1} \right) \cdot V. \end{aligned} \right.$$

Wir sehen, daß der Wert von \bar{V} für $\delta = 2$ übergeht in den unter Abschnitt 1 berechneten Wert. Für kleine Dekremente läßt sich der Ausdruck \bar{V}/V entwickeln und man erhält:

$$\frac{\bar{V}}{V} = \frac{4\delta}{3(1 + 2\delta^2)} \left(\frac{2\sqrt{4-\delta^2}}{3\pi \left(1 + \frac{1}{2} \frac{3\pi\delta}{\sqrt{4-\delta^2}} \right)} + \delta \right)$$

$$\lim_{\delta=0} \frac{\bar{V}}{V\delta} = \frac{16}{9\pi} = 0,57.$$

In Figur 4 ist das Verhältnis \bar{V}/V in Abhängigkeit vom Dekrement als Kurve 2 aufgetragen. Die Kurve 1 zeigte die Abhängigkeit der Maximalspannung vom Dekrement. In der nachstehenden Tab. 3 sind einige Werte der Verhältnisse V_m/V und \bar{V}/V angegeben. Man sieht, daß \bar{V}/V in dem Gebiet von δ zwischen 0 und 1 erheblich abnimmt, so daß man bei dem Experiment darauf achten muß, mit nicht zu kleinen Dekrementen zu arbeiten.

Tabelle 3
„Maximale“ und „mittlere“ Spannung

δ	$\vartheta = \pi \delta$	100 V_m/V	100 \bar{V}/V	
			periodisch	aperiodisch
0	0	0	0	—
0,2	0,2 π	17,2	11,2	—
0,3	0,3 π	24,2	16,6	—
0,5	0,5 π	35,6	26,4	—
0,7	0,7 π	44,5	35,0	—
1,0	1,0 π	54,6	45,2	—
2,0	2,0 π	73,6	59,3	59,3
∞	∞	100,0	—	66,7

Feldstärke als Funktion der Gefäßform

Um von der Spannung zur Feldstärke zu gelangen, müssen wir die spezielle Konstruktion des Gefäßes, in dem die Messungen vorgenommen wurden, betrachten. Die Berechnung ist

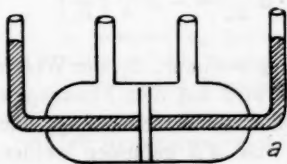


Fig. 6a



Fig. 6b

sehr einfach, wenn die Form *a* benutzt wurde (vgl. Fig. 6a), bei der zwei runde Platinelektroden in kleinem Abstand einander gegenüberstanden. Wenn dann noch durch einen isolierenden Glasring der Rand von der Leitung ausgeschlossen wurde, so ist das Feld einfach gleich der Spannung am Widerstand, dividiert durch den Abstand *h*.

Es erwies sich jedoch, daß der Glasring zu Gleitfunken Veranlassung gibt, so daß keine hohen Spannungen erreicht werden konnten. Er wurde daher bei den meisten Messungen fortgelassen. Auch dann ist der Fehler bei der Feldberechnung klein, so lange der Abstand h klein gegen den Durchmesser der Elektroden ist.

Anders liegt es, wenn eine Platte mit kleinen Löchern aus Hartgummi zwischen die Elektroden gebracht wird, wie wir sie schon früher benutzt hatten, und die auch jetzt vielfach angewandt werden mußte (Fig. 6b). Dann tritt infolge des Ausbreitungswiderstandes an den Öffnungen der Löcher eine Komplikation ein. Die Berechnung der Feldstärke kann in den Löchern in derselben Weise geschehen wie früher¹⁾; es ist dann die Feldstärke gegeben durch

$$\mathcal{E}_m = \frac{V_m}{R_0 Q \cdot \kappa} = \frac{V_m \cdot R_l}{R_0 \cdot h} \quad \text{und} \quad \bar{\mathcal{E}} = \frac{\bar{V}}{R_0 Q \kappa} = \frac{\bar{V} R_l}{R_0 \cdot h},$$

worin Q der Gesamtquerschnitt der Löcher, κ die Leitfähigkeit des Elektrolyten, R_0 der Gesamtwiderstand des Gefäßes, R_l der Widerstand der Löcher ist.

Die relative Widerstandsänderung ergibt sich aus der Formel (1) S. 316.

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} = -\beta \cdot \bar{\mathcal{E}} = -\beta \frac{\bar{V}}{h}$$

für Gefäßform a , und unter Berücksichtigung der Spannungsverteilung innerhalb des Gefäßes:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} = -\beta \cdot \bar{\mathcal{E}} \frac{R_l}{R_0} = -\beta \frac{\bar{V}}{h} \left(\frac{R_l}{R_0} \right)^2$$

für Gefäßform b (mit Platte).

Darin wird R_0 durch Messung bestimmt, R_l , der Widerstand der Löcher, durch Rechnung, \bar{V} wird aus dem Funkenpotential nach der obigen Formel (2) (S. 320) berechnet. β kann in dieser Art durch die Messung von ΔR gefunden werden.

Für die Form b kommt für genaue Bestimmung noch der Anteil des Ausbreitungswiderstandes in Frage, da in der Umgebung des Loches noch ein, wenn auch schwächeres Feld besteht. Eine angenäherte Rechnung ergibt dafür

$$\frac{R - R_0}{R_0} = -\beta \frac{\bar{V}}{h} \left(\frac{R_l}{R_0} \right)^2 \left(1 + 0,57 \frac{\varrho}{h} \right),$$

worin ϱ den Radius der Löcher bedeutet.

1) M. Wien, a. a. O. S. 170.

Schließlich ist noch, wenn man von der Spannung am Widerstand V zu der Funkenspannung V_F übergeht, der Funkenwiderstand zu berücksichtigen; dazu sind die Ausdrücke (vgl. S. 317 Anm.) mit einer Konstante p zu multiplizieren, so daß die Schlußformeln lauten:

$$(3) \quad \bar{\mathcal{E}} = \frac{p \cdot V_F}{h}$$

und

$$(4) \quad \frac{R - R_0}{R} = - \frac{p \cdot \beta \cdot V_F}{h}$$

für Gefäßform a und

$$(5) \quad \bar{\mathcal{E}} = \frac{p \cdot V_F}{h} \cdot \frac{R_l}{R_0}$$

und

$$(6) \quad \frac{R - R_0}{R} = - \frac{p \cdot \beta \cdot V_F}{h} \left(\frac{R_l}{R_0} \right)^2 \left(1 + 0,57 \frac{\varrho}{h} \right)$$

für Gefäßform b .

Um für ein Gefäß sogleich aus der Funkenspannung das Feld berechnen zu können, kann man eine „wirksame Dicke“ h' einführen, wobei

$$\text{für Gefäßform } a \quad h' = \frac{h}{p}$$

$$\text{für Gefäßform } b \quad h' = \frac{h}{p} \cdot \frac{R_l}{R_1}$$

ist. Dann ist einfach

$$(7) \quad \bar{\mathcal{E}} = \frac{V_F}{h'}$$

b) Berechnung der auftretenden Wärme

und ihr Einfluß auf die Widerstandsmessungen bei gegebenen normalen Temperaturkoeffizienten

Mittelwert eines sich während des Stromdurchgangs durch Erwärmung ändernden Widerstandes

Die bisherigen Ausführungen berücksichtigen noch nicht die durch Erwärmung etwa auftretenden Widerstandsänderungen und wir müssen nachsehen, wie groß diese sind und wie weit der Spannungsverlauf am Widerstand durch die durch den Strom verursachte Erwärmung beeinflußt wird. Hier wird die Wirkungsweise eines konstanten Widerstandes mit der eines Widerstandes verglichen, der dem Gesetz

$$(8) \quad R_0 = R(1 + \alpha \Delta \Theta)$$

gehört, worin:

$$\begin{aligned} R &= \text{Widerstand bei der Temperatur } \Theta = \Theta_0 + \Delta\Theta, \\ R_0 &= \text{ " " " " " } \Theta_0, \\ \alpha &= \text{Temperaturkoeffizient.} \end{aligned}$$

Entsprechend die Leitfähigkeit:

$$(9) \quad \lambda = \lambda_0 (1 + \alpha \Delta\Theta)$$

Um nun die Erwärmung aus den Beobachtungen errechnen zu können, ist es notwendig, den Mittelwert \bar{R} des sich ändernden Widerstandes R zu kennen, der in seiner Wirkung dem sich ändernden Widerstand R äquivalent ist. Für die Meßmethode bedeutet nun Gleichheit der Wirkung der Widerstände Gleichheit der Energie im Baretterkreise, d. h. Gleichheit der Integrale:

$$\int_0^{\infty} i_r^2 r dt$$

(i_r = Strom im Baretterlämpchen, r = Widerstand des Lämpchens) oder bei konstanter Gesamtenergie auch Gleichheit der Integrale¹⁾:

$$(10) \quad E = \int_0^{\infty} i_R^2 R dt = \Omega \int_0^{\infty} i_{\Omega}^2 dt = \bar{R} \int_0^{\infty} i_R^2 dt$$

i = entsprechende Ströme im Primärkreis, R = veränderlicher Widerstand, Ω = fester Vergleichswiderstand).

Es soll nun ersetzt werden

$$\int_0^{\infty} i_R^2 R dt$$

durch:

$$\bar{R} \int_0^{\infty} i_R^2 dt,$$

indem nach Gleichung (10) für den variablen Widerstand R ein Mittelwert \bar{R} definiert wird:

$$\bar{R} = \frac{\int_0^{\infty} i_R^2 R dt}{\int_0^{\infty} i_R^2 dt} = \frac{E}{\int_0^{\infty} i_R^2 dt}.$$

1) Von der im Funken vernichteten Energie kann abgesehen werden, da sie für beide Integrale nur ein und denselben additiven Koeffizienten bedeutet.

Da die Substitution von R nur auf diese Weise durch einen festen Widerstand möglich ist, muß gesetzt werden:

$$\int_0^{\infty} i_R^2 dt = \int_0^{\infty} i_a^2 dt, \quad R = \Omega.$$

Mit diesen Formeln ergibt sich leicht der gesuchte Zusammenhang zwischen R_0 und Ω : Gleichung (8) läßt sich schreiben:

$$(11) \quad R_t = \frac{R_0}{1 + \alpha \Delta \Theta} = \frac{R_0}{1 + \frac{\alpha}{mc} \int_0^t i_R^2 R_t dt},$$

wenn m die erwärmte Masse und c die spezifische Wärme bedeutet, R_t = Widerstand zur Zeit t . Durch Differentiation ergibt sich:

$$-\frac{R_0}{R_t^2} dR_t = \frac{\alpha}{mc} i_R^2 dt$$

oder durch Integration von 0 bis t :

$$\int_0^t i_R^2 dt = \frac{mc}{2\alpha R_0} \left[\left(\frac{R_0}{R_t} \right)^2 - 1 \right]$$

und nach (11):

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} i_R^2 dt &= \frac{mc}{2\alpha R_0} \left[\left\{ 1 + \frac{\alpha}{mc} \int_0^t i_R^2 R_t dt \right\}^2 - 1 \right] \\ &= \frac{\int_0^t i_R^2 R dt}{R_0} \left[1 + \frac{\alpha}{2mc} \int_0^t i_R^2 R dt \right] \end{aligned}$$

und für $t = \infty$:

$$\int_0^{\infty} i_R^2 dt = \frac{E}{R_0} \left(1 + \frac{\alpha}{mc} \frac{E}{2} \right).$$

Mit Hilfe der Gleichung (10) folgt sofort:

$$\Omega = \bar{R} = \frac{R_0}{1 + \frac{\alpha}{mc} \frac{E}{2}} = \frac{R_0}{1 + \alpha \frac{\Delta \Theta}{2}},$$

d. h. ein sich proportional der Temperatur ändernder Widerstand kann unabhängig vom zeitlichen Verlauf der Temperaturänderung bzw. der Stromstöße ersetzt werden durch

einen konstanten Widerstand, der der arithmetische Mittelwert aus Anfangs- und Endwiderstand ist.

Mit Hilfe des eben ausgerechneten Wertes läßt sich nun eine Berechnung der Wärmewirkung ermöglichen, wenn man die Form der benutzten Widerstandsgefäße berücksichtigt.

Bei der Form des Gefäßes a ist die Rechnung wieder einfach, und zwar ist, wenn m die Masse der Flüssigkeit zwischen den Elektroden ist, c ihre spezifische Wärme, A das mechanische Wärmeäquivalent, die durch die Erwärmung hervorgerufene relative Widerstandsänderung:

$$(12) \quad \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_w = \frac{\alpha \cdot p \cdot V_F^2 \cdot C}{8 m c A},$$

wobei bei der Rechnung berücksichtigt ist, daß bei unserer Methode der Strom sich in die beiden Zweige R_1 und R_2 teilt, in jedem also die Hälfte der zur Verfügung stehenden Energie verzehrt wird.¹⁾

Die Erwärmung wurde in der Regel experimentell bestimmt, und die Rechnung diente nur gelegentlich zur Kontrolle.

Zusammenfassung

Es wird eine Nullmethode beschrieben, nach der Widerstände mit kurzen Stromstößen bei sehr hohen Spannungen mit einer Genauigkeit von mindestens 1 Promille gemessen werden können.

Zum Zweck der Anwendung der Methode auf Flüssigkeitswiderstände wird das „wirksame mittlere Feld“ berechnet, das bei der Messung der Widerstände in Betracht kommt. Ferner wird die Widerstandsänderung, welche infolge der Erwärmung der Flüssigkeit durch den Stromstoß eintritt, und ihr Einfluß auf die Messung abgeleitet.

Köln und Jena, 7. April 1927.

1) Eine genauere Rechnung mit Berücksichtigung der Erwärmung des Ausbreitungswiderstandes ist von Malsch, Dissertation Jena, 1924, durchgeführt.

(Eingegangen 8. April 1927)

2. *Über eine Abweichung vom Ohmschen Gesetze bei Elektrolyten; von Max Wien*

Man hat bisher weder bei metallischen noch bei elektrolytischen Leitern eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz feststellen können. Auch meine Versuche¹⁾ mit kurzen Stromstößen bei Elektrolyten in Feldstärken bis zu 500 000 Volt/cm ließen mit der damaligen ziemlich unempfindlichen Methode keine Abweichungen erkennen. Hingegen zeigte sich bei den Versuchen die merkwürdige Erscheinung, daß bei einigen elektrolytischen Lösungen die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Spannung schneller war als sie der steigenden Erwärmung durch die Stromstöße bei Berechnung mit dem normalen Temperaturkoeffizienten entsprochen hätte. Nach den Versuchen von Hrn. Malsch und mir²⁾ trat diese Erhöhung des Temperaturkoeffizienten besonders bei Flüssigkeiten auf, deren Temperaturkoeffizient niedrig ist, z. B. bei Schwefelsäure, KHSO_4 und bei Bormannitlösung. Wir schlossen daraus auf eine Änderung des Temperaturkoeffizienten dieser Lösungen bei kurzen Stromstößen.

Inzwischen ist die Methode sehr viel genauer geworden, wie in der vorstehenden Arbeit dargestellt worden ist, und die Untersuchung wurde auch auf eine größere Anzahl von Lösungen ausgedehnt, insbesondere auch auf Lösungen mit mehrwertigen Ionen. Dabei ergaben sich z. T. erhebliche Ab-

1) M. Wien, Ann. d. Physik 73. S. 162. 1924.

2) J. Malsch u. M. Wien, Phys. Ztschr. 25. S. 559—562. 1924.
Hr. Dr. Malsch konnte infolge seines Fortganges nach Köln an den experimentellen Arbeiten leider nicht mehr weiter teilnehmen. An seiner Stelle haben die Herren cand. phys. Bauer und Possner mir bei den Messungen auf das eifrigste geholfen, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

weichungen gegenüber den Widerstandsmessungen nach der Kohlrauschschen Methode, und es zeigte sich, daß die Annahme einer Änderung des Temperaturkoeffizienten für sehr kurze Stromstöße die Beobachtungen nicht zu erklären vermag¹⁾, sondern daß eine wirkliche Änderung der Leitfähigkeit mit steigender Feldstärke, also eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz vorliegt.

Bevor die Ergebnisse dargestellt werden, soll noch einiges über die Versuchsanordnung und die Widerstandsgefäße angegeben werden, soweit dies nicht schon in der vorstehenden Arbeit geschehen ist.

Versuchsanordnung und Widerstandsgefäße

Die Versuchsanordnung und die Meßmethode sind im wesentlichen in der vorstehenden Arbeit beschrieben worden. Die Untersuchung bestand darin, daß man den Widerstand bei verschiedenen Spannungen maß und auf diese Weise die Änderung des Widerstandes mit der Spannung feststellte. Im Verlauf der Versuche zeigte es sich, daß die Ergebnisse von der Stromform und in gewissen Grenzen auch von der Dauer des Stoßes abhängig waren. Infolgedessen mußte bei der Einrichtung des Schwingungskreises darauf gesehen werden, daß das Dekrement, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, konstant blieb, und weiter, daß die Schwingungsdauer, also das Produkt aus Kapazität und Selbstinduktion, nicht allzu klein und auch nicht allzu groß wurde.

In der Tab. 1 sind die verwandten Schwingungskreise angegeben. Sie besaßen alle für einen Gesamtwiderstand (inkl. Funkenwiderstand) von 100 Ohm ein Dekrement $\mathcal{D} = 2,2$.

Wenn im gleichen Gefäß verschiedene Leitfähigkeiten untersucht werden sollten, so mußte, um das Dekrement gleichzuhalten, die Selbstinduktion bei gleichbleibender Kapazität für die verschiedenen Widerstände verschieden groß gewählt werden. In der Regel wurde mit drei Widerständen von 85, 170 und 340 Ohm gearbeitet, demnach mußten die Selbst-

1) Die Ergebnisse meiner Arbeit „Über die Abhängigkeit der inneren Reibung und der elektrolytischen Leitfähigkeit wässriger Lösungen von der Temperatur“, Ann. d. Phys. 77. S. 560. 1925, wie sie S. 585 u. 586 zusammengestellt sind, werden hiervon nicht berührt.

induktionen sich wie 1:4:16 verhalten. Die Konstanten der für diese Versuche meist benutzten Schwingungskreise finden sich in Tab. 1a.

Tabelle 1
Schwingungskreise

Nr.	C cm	L cm	$\tau = 2\pi\sqrt{CL}$ sec
1	900	$1,9 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^{-7}$
2	1 400	$3,0 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
3	4 650	$1,0 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
4	7 900	$1,7 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
5	15 300	$3,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
6	31 000	$6,6 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^{-5}$
7	51 000	$1,1 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 1a

Nr.	C cm	L cm	$\tau = 2\pi\sqrt{CL}$ sec
4a	7 900	$4,2 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^{-6}$
4	7 900	$1,7 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
4b	7 900	$6,6 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Sollten Lösungen sehr verschiedener Leitfähigkeit untersucht werden, so blieb nichts anderes übrig, als die Gefäße entsprechend abzuändern, so daß der Widerstand für die verschiedenen Leitfähigkeiten der gleiche blieb. Andererseits mußte zur Erzielung starker Felder die Länge des Widerstandes sehr klein sein. Für schlecht leitende Lösungen wurden einfach in einem Glasgefäß zwei Platinelektroden im Abstand von 0,5 bis 2 mm einander gegenüberstehend benutzt (vgl. vorstehende Arbeit S. 321, Fig. 6a). Für besser leitende Flüssigkeiten mußten Hartgummiplatten mit kleinen Löchern (vgl. Fig. 6b) zwischen den Elektroden angebracht werden, wie ich sie schon in früheren Arbeiten über diesen Gegenstand¹⁾ verwandt habe. Erstere sind natürlich vorzuziehen, da einmal die Erwärmung kleiner ist, weil die Masse des Elektrolyten größer ist, und außerdem weil man das Feld aus dem Abstand der Elektroden leicht berechnen kann. Bei den Platten

1) M. Wien, a. a. O. S. 167.

mußte der Ausbreitungswiderstand an beiden Enden der Löcher berücksichtigt werden, so daß Korrekturen bei den Feldern und bei dem Effekt anzubringen waren, wie es in vorstehender Arbeit S. 322 u. 323 dargestellt ist.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Widerstandskapazitäten der Gefäße konnte die Leitfähigkeit κ der untersuchten Lösungen zwischen etwa 0,005 und 0,00005, also etwa in den Grenzen 1:100 variiert werden.

Die für die mitgeteilten Messungen verwandten Gefäße sind in der folgenden Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2
Gefäße

Nr.	n	2ϱ cm	r cm	$\frac{R}{R_i}$	h cm	k'	$\frac{\mathcal{E}}{V_F}$
I \ mit	400	0,047	1,55	1,86	0,064	0,14	2,6
II } Platte	369	0,045	1,55	1,35	0,13	0,20	1,7
III	—	—	0,8	—	0,08	0,093	3,9
IV	—	—	0,95	—	0,05	0,059	5,9
V	—	—	1,53	—	0,2	0,23	1,55
VI	—	—	1,00	—	0,2	0,23	1,55

Darin bedeuten n die Anzahl der Löcher in den Platten, 2ϱ den Durchmesser der Löcher in Zentimetern, r den Radius der Platinelektroden, R/R_i den Umrechnungsfaktor zur Berücksichtigung des Ausbreitungswiderstandes bei den Platten, h die Dicke der Platten bzw. den Abstand der Elektroden, k' die wirksame Dicke der Platten unter Berücksichtigung des Ausbreitungswiderstandes und des Funkenwiderstandes (vgl. vorstehende Abhandlung S. 323), \mathcal{E} die mittlere elektrische Feldstärke in KV je Zentimeter, V_F die Funkenspannung in KV je Zentimeter.

Endlich mögen hier noch zwei Beispiele für ganze Versuchsreihen an einer Lösung gegeben werden (über die Einzelmessungen von Widerständen vgl. die vorstehende Arbeit).

Darin ist F = Funkenstrecke, ΔR die beobachtete Widerstandsänderung in Ohm, $\Delta\lambda$ die daraus in sogleich zu besprechender Art berechnete Änderung der Leitfähigkeit in Prozenten. Bei der zweiten Versuchsreihe ist eine allmähliche

Änderung des Ausgangswertes der Messung ($F = 2$ mm) deutlich hervortretend, welche auf kleinen Temperaturänderungen während der Messung beruht.

Tabelle 3

Beispiele

H_2SO_4 : $\kappa = 0,001$, $\tau = 1,6 \cdot 10^{-6}$, $R = 194,5$, $17,4^\circ$, Gefäß I, $\vartheta = 2,5$

F (mm)	ΔR (Ω)	Hieraus:		
		F (mm)	ΔR (Ω)	$\Delta \lambda$ ($\%$)
5	0,8	5	0,75	0,38
8	1,5	8	1,4	0,73
12	2,2	12	2,15	1,13
16	3,2	16	3,15	1,68
20	4,1	20	4,0	2,15
16	3,1			
12	2,1			
8	1,3			
5	0,7			

Cerosulfat: $\kappa = 0,0001$, $\tau = 7,7 \cdot 10^{-6}$, $18,0^\circ$, $R = 176,0 \Omega$,
Gefäß V, $\vartheta = 2,2$

F (mm)	ΔR (Ω)	Hieraus:		
		F (mm)	ΔR (Ω)	$\Delta \lambda$ ($\%$)
2	2,15	2	2,0	1,2
6	6,17	6	6,0	3,7
12	11,85	12	11,8	7,7
2	1,96			
12	11,82			
6	5,81			
2	1,86			

Trotzdem durch eine Pumpvorrichtung die Flüssigkeit in dem Widerstandsgefäß dauernd hin und her gepumpt wurde, ließen sich diese Temperaturschwankungen nicht ganz vermeiden und bildeten eine Fehlerquelle bei den Versuchen. Immerhin waren, wenn nicht noch andere Störungen, z. B. Hydrolyse (S. 349) hinzutraten, die Widerstandsmessungen in der Regel auf 1 Promille genau reproduzierbar, vielfach war die Genauigkeit viel größer. Die prozentuale Änderung der Leitfähigkeit $\Delta \lambda$ berechnet sich aus der beobachteten Widerstandsänderung ΔR und den Anfangswiderstand R_0 in folgender Art. Es ist:

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = \frac{R_0 - R}{R} = \frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta R}{R_0 - \Delta R}.$$

Außerdem ist zu berücksichtigen, daß bei der Methode die Verminderung des Widerstandes ΔR durch Hinzufügung von Hochfrequenzwiderständen kompensiert wurde, so daß der Widerstand im Zweig gleich blieb. Dadurch vermindert sich die Spannung an dem Flüssigkeitswiderstand im Verhältnis von $\frac{R}{R_0} = \frac{R_0 - \Delta R}{R_0}$. Demnach ist, um das Ergebnis für die volle Spannung zu erhalten, $\Delta R/R$ noch mit R_0/R zu multiplizieren, so daß wir erhalten:

$$\Delta \lambda = \frac{\Delta R \cdot R_0}{R^2} = \frac{\Delta R \cdot R_0}{(R_0 - \Delta R)^2}.$$

A. Natur des Effektes

Die früheren und die jetzigen Beobachtungen zeigten, daß bei einigen Elektrolyten eine Vergrößerung der Leitfähigkeit mit zunehmender Spannung eintritt, die größer ist, als sie der Temperaturerhöhung unter Voraussetzung des normalen Temperaturkoeffizienten entspricht.

Es handelt sich zunächst darum, den experimentellen Nachweis zu führen, daß hier eine wirkliche Abweichung vom Ohmschen Gesetz, d. h. eine Änderung der Leitfähigkeit mit der Spannung vorliegt und nicht etwa eine sekundäre Wirkung der Stromwärme, wie wir früher angenommen hatten.

Dieser Beweis kann auf verschiedene Art geführt werden. Einmal durch Betrachtung der Form der Kurve, die die Änderung der Leitfähigkeit mit steigender Spannung darstellt. Besteht die Wirkung in einer Vergrößerung des Temperaturkoeffizienten, so muß sie proportional der Erwärmung, d. h. proportional dem Quadrat der Spannung sein. Nur würde die Neigung der Geraden, welche diese Änderung darstellt, steiler sein als beim normalen Temperaturkoeffizienten. Liegt jedoch eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz vor, bei der die Leitfähigkeit proportional der Spannung wächst, so ist die Kurve durch die Gleichung

$$\Delta \lambda = \Delta \lambda_e + \Delta \lambda_w = A V + B V^2$$

gegeben, wobei das erste Glied $\Delta \lambda_e = A \cdot V$ der Abweichung vom Ohmschen Gesetz, das zweite Glied $\Delta \lambda_w = B \cdot V^2$ der Zunahme der Leitfähigkeit durch die Erwärmung entspricht, wie sie dem normalen Temperaturkoeffizienten zukommt.

Natürlich wäre es denkbar, daß auch der Temperaturkoeffizient, wie früher angenommen, für kurze Stromstöße ein anderer ist als der normale. Jedoch hat sich, wie gleich hier bemerkt werden soll, bei den bisher untersuchten wäßrigen Lösungen kein Anhalt dafür ergeben.

Zunächst soll als Beispiel eine Beobachtung an NaCl angeführt werden, bei der die Wärmewirkung weit überwiegt, so daß die Abweichung vom Ohmschen Gesetz nicht merklich ist.

Tabelle 4

NaCl: $\alpha = 0,001$, $\tau = 1,6 \cdot 10^{-8}$, $R = 187 \Omega$

F mm	V KV	V^2	$\Delta\lambda$ %
5	17,4	303	0,2
8	26,1	680	0,4
11	34,5	1160	0,7
14	43,5	1900	1,0
17	52,0	2760	1,5
20	59,6	3560	1,9

In der Tab. 4 ist wieder F die Schlagweite in Millimetern, V das Funkenpotential in KV, $\Delta\lambda$ die Änderung der Leitfähigkeit in Prozenten.

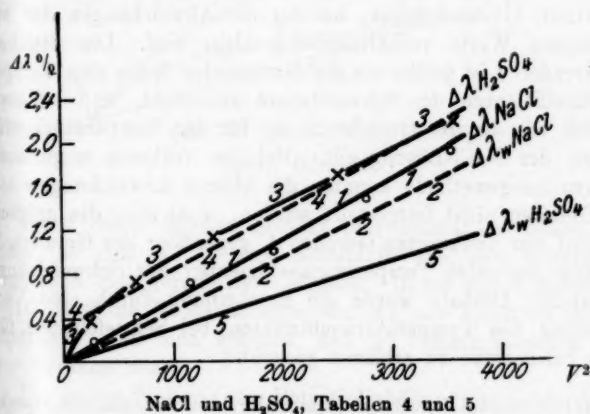


Fig. 1

Aus der Tabelle und aus der Fig. 1, Kurve 1 ist zu entnehmen, daß $\Delta\lambda$ merklich proportional V^2 ist. Die beob-

achteten Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen auf einer Geraden. Wir werden später sehen, daß der Spannungseffekt $\Delta\lambda_v$ hier tatsächlich sehr gering ist und der reine Wärmeeffekt $\Delta\lambda_w$ etwa durch die von der Kurve 1 nur wenig abweichende punktierte Gerade 2 der Fig. 1 dargestellt sein würde.

In der Tab. 5 ist eine Messung an einer Schwefelsäurelösung angeführt, bei der die Abweichung vom Ohmschen Gesetz neben der Wirkung der Wärme sich bereits deutlicher merklich macht.

Tabelle 5

Schwefelsäure: Leitfähigkeit $\kappa = 0,001$, $\tau = 1,6 \cdot 10^{-6}$, 194Ω

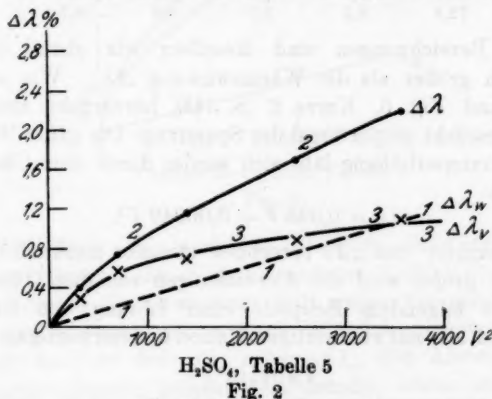
F mm	V KV	$\Delta\lambda$ beob. %	$\Delta\lambda_w$ %	$\Delta\lambda_v$ %	$\frac{100 \Delta\lambda_v}{V}$ %	$\Delta\lambda$ ber. %
5	17,4	0,39	0,1	0,29	1,7	0,42
8	26,1	0,75	0,2	0,55	2,1	0,72
12	37,2	1,19	0,5	0,69	1,9	1,15
16	50,0	1,7	0,8	0,9	1,8	1,75
20	59,6	2,2	1,1	1,1	1,8	2,27

In der Fig. 1 entspricht die oberste Kurve 3 der bei dieser Lösung beobachteten Gesamtänderung. Sie verläuft offenbar nicht mehr geradlinig, jedoch kann man eine Gerade 4 (punktiert) hindurchziehen, bei der die Abweichungen der beobachteten Werte verhältnismäßig klein sind. Die Steilheit der Geraden 4 ist größer als die der Geraden 5, die dem Temperaturkoeffizienten der Schwefelsäure entspricht, und ist etwa so groß wie die der Geraden 2, die für den Temperaturkoeffizienten der NaCl-Lösung gilt. Bei der früheren ungenauen Untersuchungsmethode konnten die kleinen Abweichungen von der Geraden nicht festgestellt werden, wohl aber die größere Steilheit der punktierten Geraden 4, gegenüber der Geraden 5, die dem normalen Temperaturkoeffizienten der Schwefelsäure entspricht. Deshalb wurde die Erscheinung durch eine Vergrößerung des Temperaturkoeffizienten bei Schwefelsäure für kurze Stromstöße zu erklären gesucht.¹⁾

1) Daß die punktierte Gerade (4) nicht durch den Koordinatennullpunkt geht, spielte bei den alten Beobachtungen keine Rolle, da der absolute Wert, wie in einer früheren Arbeit (M. Wien, a. a. O. S. 173) erläutert wurde, wegen der Kapazitätswirkung nicht sicher feststellbar war, und so eine Verschiebung der Geraden parallel mit sich selbst eintreten konnte.

Jetzt, bei der genaueren Meßmethode, traten die Abweichungen der Beobachtungen gegenüber der Geraden besonders bei geringeren Spannungen deutlich hervor. Sie sind erheblich größer als die Beobachtungsfehler, so daß hier auf eine tatsächliche Abweichung vom Ohmschen Gesetz geschlossen werden muß.

Zieht man (vgl. Fig. 2) die dem normalen Temperaturkoeffizienten der Schwefelsäure entsprechende Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\lambda_w$ von $\Delta\lambda$ ab, so erhält man die Abweichung vom Ohmschen Gesetz, den Spannungseffekt $\Delta\lambda_v$ (in der Fig. 2 als Kurve 3 bezeichnet). $\Delta\lambda_w$ wurde dabei in der Weise berechnet, daß die in demselben Gefäß unter den gleichen Bedingungen für NaCl gemessene Wärmewirkung mit dem Verhältnis des Temperaturkoeffizienten multipliziert wurde.



Wenn dieser Spannungseffekt proportional der Spannung wächst, so muß $\Delta\lambda_v:V$ eine Konstante sein und graphisch aufgetragen eine gerade Linie ergeben. In der Fig. 5, Kurve 1, (S. 345) sind die Beobachtungen von $\Delta\lambda_v$ als Funktion von V eingetragen, und man erkennt, daß die Punkte merklich auf einer Geraden liegen.

Die ganze Wirkung der Potentialerhöhung läßt sich demnach bei dieser Schwefelsäurelösung durch eine Gleichung

$$\Delta\lambda = 0,019 V + 0,00032 V^2$$

darstellen. In Tab. 5 sind die nach dieser Formel berechneten

Werte in der letzten Reihe unter „ $\Delta\lambda$ berechnet“ angegeben und stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit „ $\Delta\lambda$ beob.“ überein.

Auch bei diesem Beispiel waren die Abweichungen noch recht gering. Überzeugender werden die folgenden Beispiele mit Ionen von höherer Wertigkeit sein, bei denen die Abweichungen erheblich größer werden.

Tabelle 6

Berylliumsulfat: $\kappa = 0,001$, $\tau = 1,6 \cdot 10^{-6}$, 179,7 Ω

F mm	V KV	$\Delta\lambda$ beob. %	$\Delta\lambda_w$ %	$\Delta\lambda_v$ %	$\frac{100 \Delta\lambda_v}{V}$ %	$\Delta\lambda$ ber. %
5	17,4	1,8	0,2	1,6	9,2	1,8
10	31,7	3,6	0,5	3,1	9,8	3,5
15	47,0	5,5	1,0	4,5	9,6	5,6
20	59,6	7,5	1,6	5,9	9,9	7,4
25	72,9	9,2	2,3	6,9	9,5	9,1

Die Bezeichnungen sind dieselben wie oben, $\Delta\lambda_c$ ist wesentlich größer als die Wärmewirkung $\Delta\lambda_w$. Wie aus der Tab. 6 und Fig. 5, Kurve 2 (S. 345) hervorgeht, steigt der Spannungseffekt proportional der Spannung. Die ganze Wirkung der Spannungserhöhung läßt sich wieder durch eine Gleichung darstellen:

$$\Delta\lambda = 0,095 V + 0,00049 V^2.$$

„ $\Delta\lambda$ beobachtet“ und „ $\Delta\lambda$ berechnet“ stimmen merklich überein.

Noch größer sind die Abweichungen von dem Ohmschen Gesetz in folgendem Beispiel: einer Lösung von Calciumferrocyanid, also mit zweiwertigem Kation und vierwertigem Anion.

Tabelle 7

Calciumferrocyanid: $\kappa = 0,001$, $\tau = 6,7 \cdot 10^{-6}$, 166 Ω , Gefäß I

F mm	V KV	$\Delta\lambda$ beob. %	$\Delta\lambda_w$ %	$\Delta\lambda_v$ %	$\frac{100 \Delta\lambda_v}{V}$ %	$\Delta\lambda$ ber. %
2	8,0	2,4	0,2	2,2	28	2,4
6	20,3	6,6	1,1	5,5	27	6,7
8	26,1	9,1	1,8	7,3	28	9,1
10	31,7	11,7	2,7	9,0	28	11,6
12	37,2	14,4	3,7	10,7	29	14,2

Die drei Kurven der Fig. 3 zeigen die Abhängigkeit von $\Delta\lambda$, $\Delta\lambda_w$ und $\Delta\lambda_v$ von V^2 . In Fig. 5 ist in der obersten Kurve 3 $\Delta\lambda_v$ als Funktion von V dargestellt, die Kurve verläuft

wieder merklich geradlinig. Die ganze Wirkung der Spannungserhöhung wird durch die Formel

$$\Delta \lambda = 0,28 V + 0,0027 V^2$$

wiedergegeben. Hier geht die Abweichung vom Ohmschen Gesetz schon über 10 Proz. hinaus.

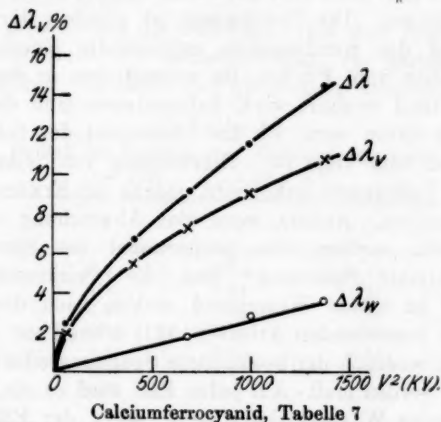


Fig. 3

Schließlich sei noch ein Beispiel einer verdünnteren Lösung gebracht, die in einem anderen Gefäß (III) untersucht wurde, wobei die Erwärmung teils wegen der geringen Spannung, teils wegen der größeren Flüssigkeitsmenge sehr viel kleiner war, so daß $\Delta \lambda_w$ neben $\Delta \lambda_v$, der Abweichung vom Ohmschen Gesetz, beinahe verschwindet. Diese letztere überschreitet hier trotz der geringen Spannung 14 Proz.

Tabelle 8

Bariumferrocyanid: $\alpha = 0,0002$, Gefäß III, $\tau = 4,5 \cdot 10^{-6}$, $R = 204,9 \Omega$

F mm	V KV	$\Delta \lambda$ beob. %	$\Delta \lambda_w$ %	$\Delta \lambda_v$ %	$\frac{100 \Delta \lambda_v}{V}$ %
0,5	2,5	3,6	0,04	3,6	145
1,0	4,5	6,7	0,08	6,6	147
1,5	6,3	9,1	0,14	9,0	144
2,0	8,0	12,3	0,22	12,1	151
2,5	9,7	14,9	0,30	14,6	151

Einfluß des Dekrements auf den Spannungseffekt

Ein zweites Kriterium dafür, daß es sich hier nicht um eine Wärmewirkung, sondern um eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz handelt, ergibt sich aus folgender Überlegung.

Ist die Abweichung eine Wirkung der Jouleschen Wärme, so kann sie gar nicht oder nur wenig von der Form der Stromkurve abhängen. Die Erwärmung ist gegeben durch die bei der Ladung des Kondensators aufgewandte Energie $C/2 V^2$, die, abgesehen vom Funken, im wesentlichen in dem Flüssigkeitswiderstand verzehrt wird. Infolgedessen muß die Wirkung unabhängig davon sein, ob das Dekrement des Schwingungskreises groß oder klein ist. Hinzufügung von Selbstinduktion würde das Dekrement verkleinern, jedoch die Erwärmung nicht merklich ändern. Anders, wenn eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz vorliegt, die proportional der Spannung ist. Die „maximale Spannung“ und die „wirksame mittlere Spannung“ an einem Widerstand sinken nach den Ermittlungen der vorstehenden Arbeit (S. 321) schnell mit sinkendem Dekrement, wodurch der beobachtete Spannungseffekt ebenfalls verkleinert werden muß. Auf jeden Fall wird es ein Kriterium für eine reine Wärmewirkung sein, wenn der Effekt durch Vergrößerung der Selbstinduktion und die damit verknüpfte Verkleinerung des Dekrements nicht merklich verändert wird. Hingegen wird eine starke Verminderung des Effektes mit sinkender Dämpfung ein Beweis für eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz sein.

In der folgenden Tab. 9 sind an einer Reihe von

Tabelle 9
Einfluß des Dekrements
 $C = 4650$

L cm	δ	ΔI	
		NaCl	$Al_2(SO_4)_3$
$1,9 \cdot 10^4$	4,64	2,46 %	11,43 %
$7,4 \cdot 10^4$	2,35	2,37	8,48
$4,1 \cdot 10^5$	1,00	2,36	4,45
$C = 7900$			
$3,0 \cdot 10^4$	5,25	2,95	11,08
$1,5 \cdot 10^5$	2,25	2,93	7,53
$7,7 \cdot 10^5$	1,04	2,87	4,63

Schwingungskreisen mit den Kapazitäten 4650 und 7900 cm bei verschiedenen Selbstinduktionen die Meßergebnisse bei Lösungen von NaCl und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ zusammengestellt, wobei man deutlich sieht, daß bei NaCl die Verminderung der Wirkung nur eben merklich ist, während sich bei Aluminiumsulfat eine starke Abnahme zeigt.

Noch größer sind die Differenzen bei dem folgenden Beispiel, bei welchem die Selbstinduktion in weiten Grenzen verändert wurde. Es sollte hier gleichzeitig untersucht werden,

Tabelle 10

Einfluß des Dekrementes. Calciumferrocyanid

 $C = 7900 \quad V_F = 23,7 \text{ KV}$

$L, \text{ cm}$	ϑ	\bar{V}/V	$\Delta\lambda_v$	$\Delta\lambda_v/\bar{V}$
$1,9 \cdot 10^4$	6,0	0,58	11,42	8,3
$3,0 \cdot 10^4$	4,8	0,54	10,71	8,5
$1 \cdot 10^5$	2,6	0,41	8,82	9,0
$1,7 \cdot 10^5$	1,96	0,32	6,46	8,5
$3,2 \cdot 10^5$	1,43	0,25	4,94	8,3
$6,6 \cdot 10^5$	0,97	0,17	2,37	6,0
$1,1 \cdot 10^6$	0,77	0,13	1,53	4,9

ob die Verminderung der Wirkung sich allein durch die Verminderung der mittleren Spannung (\bar{V}) erklären läßt oder ob bei sehr geringer Dämpfung eine weitere Verminderung des Effektes über die Berechnung hinaus sich ergibt. Eine solche könnte mit dem Zeichenwechsel des Stromes verbunden sein, mit dem auch eine Richtungsumkehr der durch die Spannung bewegten Ionen eintreten muß. Die letzte Reihe der Tab. 10 $\Delta\lambda_v/\bar{V}$ gibt die der Berechnung aus der mittleren Spannung entsprechenden Zahlen. Man sieht, daß sie bis zu einem Dekrement von etwa 1,5 konstant bleiben, dann aber merklich sinken. Es scheint hier also ein Anlaufvorgang vorzuliegen, so daß erst nach einer gewissen Dauer der hohen Spannung der volle Dauereffekt, der nur von der Geschwindigkeit der Ionen abhängt, eintritt, eine Erscheinung, die vielleicht für die Theorie des Vorgangs von Bedeutung ist; jedoch bedarf dieser Punkt noch näherer Untersuchung.

Diese starke Abhängigkeit des Spannungseffekts vom Dekrement bedingt, daß, um vergleichbare Resultate zu erhalten, bei den Versuchen das Dekrement gleich groß sein muß, und

zwar wurde, da man nach früheren Versuchen nicht allzu weit mit dem Dekrement hinaufgehen darf, anderseits nach dem eben geschilderten Verhalten, mit dem Dekrement auch nicht zu weit heruntergehen darf, mit einem Dekrement zwischen 2 und 3 gearbeitet. Kleine unvermeidliche Differenzen des Dekrements konnten, wo es nötig erschien, durch Rechnung ausgeglichen werden, da innerhalb gewisser Grenzen der Effekt linear mit dem Dekrement wächst.

Stoßdauer

Die Wirkung des Anlaufsvorgangs mußte sich auch darin äußern, daß bei sehr kurzen Stromstößen der Effekt kleiner ausfiel als bei längeren.

Die *Stoßdauer* konnte durch Änderung von Kapazität und Selbstinduktion der Schwingungskreise variiert werden, was, wie aus der Tab. 1 (S. 329) hervorgeht, in großem Umfange geschehen konnte. Das Dekrement wurde dabei durch passende Auswahl des Verhältnisses von Kapazität und Selbstinduktion möglichst konstant gehalten. Die Beobachtungen wurden an verschiedenen Flüssigkeiten, z. B. Berylliumsulfat, Lithiumferricyanid, Calciumferrocyanid gemacht. Die Tab. 11 zeigt, daß zunächst mit steigender Dauer des Stromstoßes eine Zunahme des Effekts stattfindet¹⁾, die besonders deutlich bei sehr kurzer Stoßdauer hervortritt, bei längerer Dauer strebt der Effekt dann einem Grenzwert zu.

Tabelle 11

Einfluß der Stoßdauer

	BeSO ₄	Ca ₂ Fe(CN) ₆	Ba ₂ Fe(CN) ₆
$8 \cdot 10^{-7}$	0,92	—	—
$9 \cdot 10^{-7}$	0,99	4,8	—
$1,4 \cdot 10^{-6}$	1,08	6,8	8,6
$4,5 \cdot 10^{-6}$	1,04	8,4	10,9
$1,5 \cdot 10^{-5}$	1,03	10,5	13,1
$3,0 \cdot 10^{-5}$	1,15	10,5	12,9
$5 \cdot 10^{-5}$	1,07	10,7	13,1

1) Bei der älteren Arbeit von Hrn. Malsch und mir wurde bei den verschiedenen Schwingungsdauern durch die Stromstöße immer die gleiche Wärme zugeführt. Bei tieferen Schwingungszahlen, also größerer Kapazität, wurde deshalb mit geringerer Spannung gearbeitet, wodurch ein geringerer Spannungseffekt ΔI eintreten mußte. Hieraus wurde dann auf eine Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Stoßdauer geschlossen.

Der starke Abfall bei den kurzen Stoßdauern hängt z. T. mit der Wirkung der Kapazität des Flüssigkeitswiderstandes zusammen (vgl. vorstehende Arbeit S. 314); durch sie wird vor allem das Dekrement erniedrigt. Über diese Wirkung wird von anderer Seite noch näher berichtet werden.

Bei den Flüssigkeiten mit Ionen niedriger Wertigkeit, also kleinerem Effekt, dürfte schon etwa bei der Schwingungsdauer von $2 \cdot 10^{-6}$ der Grenzwert erreicht sein, bei mehrwertigen Ionen, wie es scheint, erst bei etwas längerer Stoßdauer. Derartige Beobachtungen beanspruchen längere Zeit und es ist schwer, ganz sichere Ergebnisse zu erhalten, besonders da, wie weiter unten besprochen werden soll, gerade Lösungen mit mehrwertigen Ionen durch Hydrolyse usw. sich mit der Zeit ändern. Es bleibt jedoch auch bei Berücksichtigung dieser Fehlerquellen sicher eine Wirkung des Anlaufs übrig, jedoch kann über die Größe dieser Wirkung noch keine Angabe gemacht werden.

Um für die vorliegenden Versuche Fehler infolge der Anlaufvorgänge und der Kapazität zu vermeiden, wurde später, nachdem sie erkannt waren, nur noch mit längeren Stoßdauern gearbeitet.

Es sei hier noch bemerkt, daß die *Temperatur* auf die Wirkungen nur einen geringen Einfluß hat. Es brauchte daher auf die genaue Einhaltung einer bestimmten Temperatur bei dem Vergleich verschiedener Lösungen keine Rücksicht genommen zu werden.

Brückenmethode zur qualitativen Feststellung des Effektes

Es erschien wünschenswert, den beobachteten Effekt nicht nur nach der Barrettermethode zu messen, sondern möglichst auch nach einer Methode, die der üblichen Kohlrauschschen Brückenmethode verwandt ist.

Es ist nicht möglich, einen Wechselstrom von so hoher Spannung, wie er für die Beobachtung des Effekts nötig ist, dauernd durch einen Flüssigkeitswiderstand zu leiten, weil die Erwärmung viel zu groß sein würde und wahrscheinlich auch Elektrolyse die Beobachtung stören würde. Hingegen kann man Stromstöße, wie sie bei der Barreteranordnung benutzt

wurden, auch durch ein Brückensystem leiten und die Brückeneinstellung mit einem Telephon machen, indem man auf ein Minimum des Knackens im Telephon beim Durchgang des Stromstoßes einstellt. Die Schwierigkeit ist dabei, daß die kurzen Stromstöße zu Ladungen der Brücke Veranlassung geben, und dadurch das Minimum unscharf und die Messung ungenau wird. Man kann jedoch eine möglichst gute Einstellung erzielen, indem man (vgl. Fig. 4) die Brücke so anordnet, daß die Zweige 1 und 2 aus größeren Flüssigkeitswiderständen bestehen (dem zu untersuchenden Widerstand und dem Vergleichswiderstand) und in den Zweigen 3 und 4 nur ein kurzer Meß-

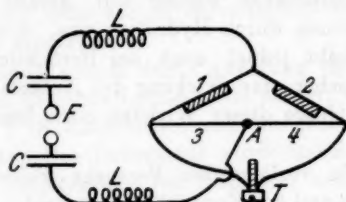


Fig. 4. Brückenmethode

draht von geringem Widerstand sich befindet. Leitet man dann den Verzweigungspunkt *A* auf diesen Brückendraht zur Erde ab, so ist die Aufladung des Telephons verhältnismäßig gering und das Minimum ist ziemlich scharf, so daß man bei niedrigen Potentialen — etwa bis zu 1 mm Funkenstrecke — auf etwa 1 Proz. einstellen kann, während bei höheren Potentialen — zum Teil infolge des Effekts — das Minimum unschärfer wird, so daß 2—3 Proz. Einstellungsfehler eintreten können. Ich habe als Brückendraht den in der vorstehenden Arbeit (S. 308) geschilderten Draht mit Schleifkontakt von Zeiss mit Vorteil benutzt, der einen Gesamtwiderstand von nur 1 Ohm besitzt. Das Telephon muß auch besonders ausgesucht werden und darf keinen zu hohen Widerstand haben.

Aus diesen Gründen sind die Messungen nicht sehr genau, auch ist es unsicher, worauf die Einstellung schließlich erfolgt, da der Widerstand sich ja während des Stromstoßes, je nach der augenblicklich vorhandenen Spannung ändert. Immerhin ließ sich nachweisen, daß der Effekt etwa in der gleichen Größenordnung vorhanden ist, wie bei den Barrettermessungen.

Das zuerst benutzte Gefäß hatte Elektroden von 2 cm Durchmesser, bei einem Abstand von 0,5 mm. Dabei trat ein Durchschlag und Zertrümmerung des Gefäßes bei etwa 8 mm Funkenstrecke auf.

Die Widerstandsänderung war bei Kochsalz nicht sicher festzustellen, bei Kupfersulfat betrug sie etwa 5 Proz., bei Aluminiumsulfat etwa 12 Proz. Mit einem anderen Gefäß, den gleichen Elektroden in einem Abstand von 0,6 mm, wurde die folgende Versuchsreihe gewonnen.

Tabelle 12

Brückenmethode. Bariumferrocyanid $\kappa = 0,0002$

F	$V(KV)$	$\Delta \lambda \%$
0,5	2,6	8,6
1,0	4,5	15,2
1,5	6,3	20,6
2,0	8,0	24,3
3,0	11,3	30,4
4,0	14,4	35,4

In der Tabelle erkennt man die starke Zunahme der Leitfähigkeit bis über 30 Proz., wobei die Wirkung zunächst proportional der Spannung ist, dann aber von etwa 2 mm Funkenstrecke ab deutlich langsamer zunimmt. Hierauf wird sogleich noch eingegangen werden.

Diese Messungen nach einer Brückenmethode sind besonders deshalb hier angeführt, weil sie ohne Schwierigkeiten in jedem Laboratorium wiederholt werden können, so daß man sich leicht von dem Vorhandensein und der Größenordnung des Effekts überzeugen kann. Ob die Brückenmethode sich zu wirklich genauen Messungen eignet, muß noch untersucht werden.

Ergebnisse der Vorversuche

1. Elektrolyte zeigen eine Zunahme der Leitfähigkeit ($\Delta \lambda$) mit steigender Spannung. Die Art der Zunahme beweist, daß sie nicht allein auf Joulescher Wärme beruht ($\Delta \lambda_w$), sondern daß ein Teil ($\Delta \lambda_e$) proportional der Spannung selbst ist und eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz darstellt. $\Delta \lambda_e$ steigt schnell mit der Wertigkeit der Ionen.

2. Die starke Abhängigkeit des Effekts von dem Dekrement des Schwingungskreises beweist ebenfalls, daß die Erscheinung nicht auf Wärmewirkung beruht.

3. Für sehr kurze Stromstöße nimmt der Effekt ab, was zum Teil auf einer Wirkung der Kapazität des Flüssigkeitswiderstandes beruht, zum Teil auf einem Anlaufvorgang. Um diese Wirkungen zu vermeiden, darf nicht mit allzu kurzen Stromstößen gearbeitet werden.

4. Messungen mit einer Brückenordnung ergaben qualitativ die gleiche Erhöhung der Leitfähigkeit mit der Spannung wie die Barrettermethode.

B. Ergebnisse

Nachdem im Vorstehenden durch Vorversuche die allgemeine Natur des Effekts klargestellt worden ist, kommen wir nun zu der Darstellung der eigentlichen Messungen. Es mußten vor allem die drei grundlegenden Fragen genauer untersucht werden:

- a) Steigt die Leitfähigkeit mit wachsender Spannung immer weiter an?
- b) Wie hängt der Effekt von der Wertigkeit der Ionen ab?
- c) Wie hängt der Effekt von der Konzentration der Lösung ab?

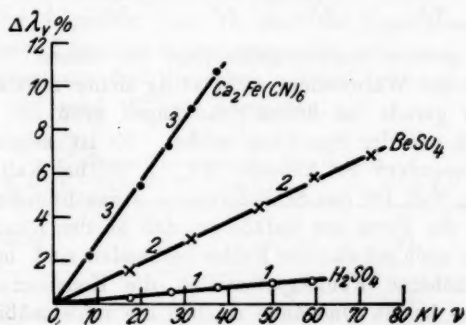
Bei dem großen Umfang des zu bearbeitenden Gebietes ist es bisher noch nicht möglich gewesen, alle Einzelheiten zahlenmäßig genau festzustellen, jedoch konnten die grundlegenden Fragen qualitativ mit Sicherheit beantwortet werden.

a) Abhängigkeit von der Spannung

Aus den obigen Tabellen (Nr. 5—8) ergibt sich, daß der Effekt innerhalb weiter Grenzen proportional der Spannung ist. Um dies noch deutlicher zu zeigen, sind in Fig. 5, auf die schon mehrfach hingewiesen wurde, die Ergebnisse für Schwefelsäure, Berylliumsulfat und Calciumferrocyanid aufgezeichnet, $\Delta\lambda$ als Ordinate, das Funkenpotential V als Abszisse. Die beobachteten Punkte liegen innerhalb der Fehlergrenze auf geraden Linien.

Es drängt sich jetzt die Frage auf, ob die Zunahme der Leitfähigkeit, die bei den bisher mitgeteilten Beobachtungen ja schon recht erheblich ist, nun noch immer weiter so fortgeht, oder ob bei weiterer Steigerung der Spannung die Zunahme geringer wird und schließlich die Leitfähigkeit sich einem konstanten Grenzwerte nähert.

Bei konzentrierteren Lösungen gelang es, wie gesagt, nicht ein merkliches Abbiegen der Kurve von einer Geraden festzustellen, geschweige denn die Grenze zu erreichen, weil bei



Abhängigkeit von der Spannung, Tabellen 5, 6, 7
Fig. 5

allzu hoher Spannung ein Durchschlag der dünnen Flüssigkeitsschicht erfolgte. Bei sehr verdünnten Lösungen tritt jedoch schon bei mäßigen Spannungen ein starkes Abflachen der Kurve ein, wie es z. B. auch aus der in Tab. 12 (S. 343) mitgeteilten Versuchsreihe nach der Brückenmethode hervorgeht. Bei Leitfähigkeiten von $\kappa = 0,0002$ bis zu $0,00005$ ist dieses Abbiegen überall deutlich bemerkbar, ja es scheint sogar, daß in manchen Fällen schon der konstante Grenzwert der Leitfähigkeit erreicht wurde. In der folgenden Tabelle sind für Kaliumferrocyanid $\kappa = 0,0001$, Kupfersulfat $\kappa = 0,0001$ und Bariumferrocyanid $\kappa = 0,0002$ die Meßergebnisse angegeben. Man sieht, daß für die erstgenannte Lösung schon annähernd die Konstanz erreicht ist, während bei der Kupfersulfat- und bei der Bariumferrocyanid-Lösung $\Delta\lambda_v$ noch merklich, wenn auch viel langsamer mit der weiteren Erhöhung der Spannung ansteigt.

Tabelle 13
Grenzeffekt. Gefäß IV

	$K_4[Fe(CN)_6] \quad \alpha = 0,0001$			$CuSO_4 \quad \alpha = 0,0001$	$Ba_3[Fe(CN)_6]_2 \quad \alpha = 0,0002$
F mm	$\Delta \lambda$	$\Delta \lambda_c$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$
1	1,8	0,1	1,7	3,5	4,0
3	3,6	0,6	3,0	5,7	8,5
5	5,1	1,3	3,8	7,2	11,6
7	6,3	2,3	4,0	8,3	13,8
9	7,7	3,6	4,1	8,9	15,3
11	9,2	5,0	4,2	9,4	16,2

Eine gewisse Schwierigkeit liegt bei diesen Versuchen darin, daß der Wärmeeffekt nicht völlig sicher feststellbar ist und dieser gerade bei hohen Spannungen groß ist, weil er quadratisch mit der Spannung wächst. Es ist möglich, daß dadurch besonders bei kleinem $\Delta \lambda_v$, z. B. bei Kaliumferrocyanid (vgl. Tab. 13) das Schlußergebnis etwas beeinflußt wird. Ferner ist die Form der Gefäße so, daß an den Rändern der Elektroden noch schwächere Felder vorhanden sind, bei denen erst bei höheren Funkenpotentialen die Konstanz erreicht wird. Diese beiden Umstände machen die zahlenmäßigen Ergebnisse etwas unsicher, qualitativ ist aber die Erscheinung völlig sichergestellt.

Wir haben es hier mit einer Wirkung der Spannung zu tun, welche schließlich begrenzt ist, so daß wir von einem „Grenzeffekt“ sprechen können. Aus der obigen Tabelle ist schon zu entnehmen, daß dieser Grenzeffekt stark von der Natur der Lösung abhängig ist. Wir werden weiter unten sehen, daß er mit der Konzentration wächst. Leider läßt er sich wegen des Durchschlags nur bei starker Verdünnung mit einiger Sicherheit bestimmen.

b) Einfluß der Wertigkeit der Ionen

Im folgenden soll die Abhängigkeit der Erscheinung von der Wertigkeit der Ionen dargestellt werden. Dazu ist, wie aus dem obigen hervorgeht, der „Grenzeffekt“ ungeeignet, weil er nur in wenigen Fällen beobachtet werden kann. Wir müssen uns also vorerst mit dem Anfangs-Anstieg des Effekts mit der Spannung begnügen.

Aus den Vorversuchen stand hier ein reiches Beobachtungsmaterial zur Verfügung, welches wohl hin und wieder noch an Ungenauigkeit litt, da die Methode vielfach noch nicht durchgearbeitet war, aber im Prinzip zur Illustration sehr geeignet ist. Die Mehrzahl der älteren Versuche wurden mit Gefäß I gemacht, das eine Platte von 0,64 mm Dicke mit 400 Löchern von 0,47 mm Durchmesser enthielt. In diesem Gefäß wurden, um stets die gleichen Versuchsbedingungen zu haben, Lösungen von gleicher Leitfähigkeit untersucht, und zwar von der Leitfähigkeit $\kappa = 0,001$.

In der folgenden Tab. 14 sind die Ergebnisse für die verschiedenen Lösungen zusammengestellt, und zwar ist immer der Mittelwert aus drei Versuchen mit drei Schwingungsdauern zwischen 10^{-5} und 10^{-6} sec angegeben.

Tabelle 14

Ionen verschiedener Wertigkeit

 $\vartheta = 2,6$, Gefäß I, $\kappa = 0,001$, $V_F = 10$ KV

Lösung	$\nu_1 \nu_2$	$\nu_1^2 \nu_2^2$	$\Delta \lambda_v$	$\frac{100 \Delta \lambda_v}{\nu_1^2 \nu_2^2}$
(NaCl)	1·1	1	(0,05)	(5)
K ₂ SO ₄	1·2	4	0,16	4
Li ₂ SO ₄	1·2	4	0,21	5
H ₂ SO ₄	1·2	4	0,18	5
BaCl ₂	2·1	4	0,16	4
CuCl ₂	2·1	4	0,16	4
BeCl ₂	2·1	4	0,21	5
LaCl ₃	3·1	9	0,33	4
CeCl ₃	3·1	9	0,35	4
AlCl ₃	3·1	9	0,23 (?)	3 (?)
K ₄ [Fe(CN) ₆]	1·3	9	0,42	5
K ₃ [Cr(C ₂ O ₄) ₃]	1·3	9	0,42	5
[Co(NH ₃) ₆][Cl] ₃	3·1	9	0,48	5
K ₄ [Fe(CN) ₆]	1·4	16	0,75	5
BeSO ₄	2·2	16	1,09	7
ZnSO ₄	2·2	16	1,27	8
CuSO ₄	2·2	16	1,24	8
Al ₂ (SO ₄) ₃	3·2	36	1,9	5
Ce ₂ (SO ₄) ₃	3·2	36	1,9	5
La ₂ (SO ₄) ₃	3·2	36	2,2	6
Ba ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	2·3	36	2,0	5
Ca ₃ [Fe(CN) ₆]	2·4	64	3,1	5
Ba ₄ [Fe(CN) ₆]	2·4	64	3,2	5

In der Tabelle sind die Lösungen nach dem Produkt der Wertigkeit ihrer Ionen zusammengestellt. In der ersten Reihe ist die Lösung angegeben, in der zweiten das Produkt der Wertigkeit $\nu_1 \nu_2$ ihrer Ionen, in der dritten das Quadrat dieser Zahl, in der vierten die beobachtete Vermehrung der Leitfähigkeit $\Delta\lambda$ für eine Funkenspannung von 10000 Volt, in der letzten Reihe die Vermehrung der Leitfähigkeit dividiert durch das Quadrat des Produktes der Wertigkeiten. Die Zahlen für Kochsalz ($\nu_1^2 \nu_2^2 = 1$) sind so klein, daß sie, wie oben gesagt, nicht beobachtbar waren, sie sind daher nur berechnet worden und in Klammern angeführt.

Aus der Tabelle tritt zunächst eine außerordentlich starke Vermehrung des Effekts mit der Wertigkeit der Ionen hervor, und zwar wächst, wie die letzte Reihe zeigt, der Effekt ungefähr proportional dem Quadrat des Produktes der Wertigkeiten. Genau ist diese Beziehung nicht erfüllt, sondern es treten starke Schwankungen auf, z. B. bei AlCl_3 , die sehr niedrige Zahl 3 (Hydrolyse?), bei Zink- und Kupfersulfat die hohe Zahl 8, gegenüber dem Mittelwert von etwa 5. Die Proportionalität mit $\nu_1^2 \nu_2^2$ gilt also nur der rohen Größenordnung nach.

Die oben erwähnte Berechnung des Effekts für NaCl geschah einfach dadurch, daß der Mittelwert aus den am sichersten bestimmbaren Lösungen durch $\nu_1^2 \nu_2^2$ dividiert wurde.

Die nächste Tab. 15 gibt wiederum für eine ganze Anzahl von Lösungen die Meßergebnisse bei einer Leitfähigkeit, die etwa fünfmal kleiner ist. Man sieht, daß auch hier die obige Beziehung, daß der Effekt annähernd mit dem Quadrat des Produktes der Wertigkeit steigt, besteht. Auch hier treten aber Differenzen auf; bei den Chloriden ist $\Delta\lambda$ kleiner als der Mittelwert und bei hochwertigen Ferrocyaniden von Barium und Calcium größer.

Bei noch verdünnteren Lösungen treten, wie wir gleich sehen werden, besondere Schwierigkeiten auf; bei stärkeren Konzentrationen sinkt der Effekt. Der Einfluß der Konzentration wird unten näher erörtert werden.

Tabelle 15

Anfangsanstieg von Ionen verschiedener Wertigkeit

Gefäß III, $\alpha = 0,0002$, $\tau = 4,5 \cdot 10^{-2}$, $V_F = 10 \text{ KV}$, $\vartheta = 2,6$

Lösung	$\nu_1 \nu_2$	$\nu_1^2 \nu_2^2$	$\Delta \lambda_v$	$\frac{10 \Delta \lambda_v}{\nu_1^2 \nu_2^2}$
NaCl	1·1	1	(0,20)	(2,0)
BaCl ₂	2·1	4	0,68	1,7
CeCl ₃	3·1	9	1,3	1,5
Li ₄ [Fe(CN) ₆]	1·4	16	3,2	2,0
K ₄ [Fe(CN) ₆]	1·4	16	2,9	1,7
BeSO ₄	2·2	16	3,3	2,1
Ba ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	2·3	36	6,5	1,8
Ba ₃ [Fe(CN) ₆]	2·4	64	17,8	2,8
Ca ₃ [Fe(CN) ₆]	2·4	64	14,2	2,2

Für Lösungen, die gleiche Konstitution besitzen, stimmten die Beobachtungen recht gut überein, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Tabelle 16

Lösungen gleicher Wertigkeit und Konstitution

Gefäß IV. $\alpha = 0,0001$			Gefäß II. $\alpha = 0,00085$		
F	CuSO ₄ $\Delta \lambda_v$	ZnSO ₄ $\Delta \lambda_v$	F	Ba ₂ Fe(CN) ₆ $\Delta \lambda_v$	Ca ₂ Fe(CN) ₆ $\Delta \lambda_v$
1	3,5 ‰	3,6 ‰	2	1,3 ‰	1,3 ‰
3	5,7	6,1	5	2,8	2,8
5	7,2	7,4	7	3,9	3,8
7	8,3	8,5	9	4,8	4,8
9	8,9	9,2	11	6,1	5,9
11	9,4	9,9	13	7,2	7,1

Hingegen treten Unterschiede hervor, wenn zwar das Produkt der Wertigkeit gleich, jedoch die Art der gelösten Ionen eine andere ist, z. B. ist bei Ferrocyankali $\Delta \lambda_v$ verhältnismäßig klein, bei Zink- oder Kupfersulfat groß, trotzdem $\nu_1 \nu_2$ bei allen drei Lösungen = 4 ist.

Wirkung der Hydrolyse und anderer chemischer Änderungen der Lösung

Eine Schwierigkeit bei der ganzen Untersuchung besteht darin, daß bei der Lösung durch Hydrolyse oder anderweitigem Zerfall ganz andere Ionen in der Lösung auftreten, als sie in dem Salz vorhanden waren. Infolgedessen ist auch die Wertig-

keit der den Strom führenden Ionen eine andere, und zwar stets eine niedrigere, als sie dem ursprünglichen Salz entsprechen würde. Diese Wirkungen sind besonders groß bei hochwertigen Ionen und bei sehr verdünnten Lösungen.

Andererseits kann man aus der Beobachtung von $\Delta\lambda$, entnehmen, welche Ladung die stromführenden Ionen besitzen, insbesondere auch, ob Hydrolyse usw. vorliegt und wie stark sie ist. Einige Beispiele von starker Hydrolyse seien hier angeführt:

Löst man SnCl_4 in Wasser, so tritt bekanntlich starke Hydrolyse ein. Dementsprechend wurde auch nicht etwa ein der vierfachen Wertigkeit des Zinns entsprechender großer Gesamteffekt $\Delta\lambda$ beobachtet, sondern die Vermehrung der Leitfähigkeit war sogar noch kleiner als bei NaCl , ein sicheres Zeichen für beinahe völlige Hydrolyse, und der etwa nur 70 Proz. der Leitfähigkeitsvermehrung von NaCl betragende Effekt zeigt, daß der Temperaturkoeffizient der Lösung etwa der der Salzsäure ist, die ja bei der Hydrolyse im wesentlichen entsteht. Der Spannungseffekt ($\Delta\lambda_v$) ist hierbei wegen des kleinen Produkts $\nu_1 \nu_2 = 1$ verschwindend klein, so daß $\Delta\lambda$ im wesentlichen durch den Wärmeeffekt $\Delta\lambda_w$ gegeben ist.

Ähnlich war das Ergebnis bei Thoriumsulfat $[\text{Th}(\text{SO}_4)_2]$, bei dem entsprechend dem Produkt der Wertigkeiten 4·2 ein sehr hoher Effekt hätte eintreten müssen, das aber ebenfalls nur etwa den Wärmeeffekt zeigte, so daß auch hier wieder beinahe völlige Hydrolyse vorhanden ist.

FeCl_3 ergab einen Effekt $\Delta\lambda$, der etwas größer wie beim Kochsalz war. Da die H-Ionen einen kleineren Temperaturkoeffizienten besitzen, so beweist dies, daß die Hydrolyse hier zwar auch stark, aber noch nicht vollständig ist.

Bei Chromaten und Bichromaten vom Lithium und Calcium war $\Delta\lambda$, ebenfalls niedriger, als es ihren Wertigkeiten entsprechen würde, bei Lithiumchromat lag der Effekt zwischen dem von 1·1- und 1·2-wertigen Substanzen; bei Calciumchromat zwischen den von 1·2- und 2·2-wertigen Substanzen. Die Bichromate zeigten sowohl bei Lithium wie bei Calcium noch etwas kleinere Effekte als die Chromate.¹⁾

1) Vgl. P. Walden, Leitfähigkeit der Lösungen II. S. 107—108. Leipzig 1924.

Hr. Prof. Hieber (jetzt Heidelberg) war so freundlich, mir eine Anzahl von Präparaten zur Verfügung zu stellen, welche der Konstitution des Salzes nach, zum Teil ganz außerordentlich hohe Wertigkeiten haben sollten. Leider lösten sie sich größtenteils sehr schlecht, und gerade diejenigen, die die hochwertigsten Ionen besitzen sollten, veränderten offenbar so gleich bei der Lösung ihre Konstitution. Als beständig erwiesen sich Lösungen von Hexaminkobalttrichlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ und Trikaliumtrioxalatchromiat $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (in Tab. 14 aufgenommen). Diese Lösungen ergaben den gleichen Wert für den Effekt wie eine Lösung von Ferricyankali, entsprechend ihrer Wertigkeit (1.3). Hingegen zeigte Hexaminkobaltihexanitrokobaltat $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ nur etwa den gleichen Effekt, während der Wertigkeit des Salzes (3.3) nach der Effekt 9 mal so groß hätte sein müssen.

Die in den obigen Tab. 14 und 15 angeführten Lösungen waren einigermaßen stabil, jedoch machten sich bei den verdünntesten Lösungen mehrfach ebenfalls Hydrolyse oder andere chemische Änderungen bemerkbar, so daß der Effekt bei längerem Stehen merklich sank. Es schien dies z. T. von der Reinheit des destillierten Wassers abzuhängen, da bei den gleichen Lösungen dieses Sinken einmal langsamer, das andere Mal schneller erfolgte. Ein Beispiel des Sinkens ist in Tab. 17 gegeben.

Tabelle 17

Wirkung der Hydrolyse

Bariumferrocyanid $\kappa = 0,000065$. 2 Versuche I. und II. t = Zeit nach Herstellung der Lösung

t	R		$\Delta \lambda$	
	I.	II.	I.	II.
1 Stunde	358,6	355,4 Ω	11,5 %	11,6 %
24 Stunden	349,4	348,2	8,8	9,5
72 "	338,5	338,2	8,2	9,0
120 "	325,6	331,1	5,5	7,1

Bei den Ferrocyaniden von zweiwertigen Kationen wie Barium- und Calciumferrocyanid ist jedoch in der ersten Zeit nach Herstellung der Lösung der Effekt immer noch so groß,

daß, wie die Tabellen zeigen, die Meßresultate mit der Beziehung $\Delta \lambda_v \sim \nu_1^2 \nu_2^2$ übereinstimmten. Wenn wirklich hier schon *starke* Hydrolyse vorhanden gewesen wäre, so hätte ein sehr viel stärkeres Sinken des Effekts gleichzeitig mit dem Auftreten von Ionen niedrigerer Wertigkeit infolge der Hydrolyse eintreten müssen. Ich komme auf diesen Punkt weiter unten noch zurück.

c) Abhängigkeit von der Konzentration

Eine besonders schwierige Frage war der Einfluß der Konzentration der Lösungen, einmal weil der Vergleich der Meßergebnisse, wenn zu anderen Widerständen und zu anderen Gefäßen übergegangen werden mußte (vgl. vorst. Arbeit S. 315), unsicher wurde. Ferner lag es in der Natur der Meßmethode, daß möglichst bei gleichem Dekrement, also gleichen Widerständen, gearbeitet werden mußte. Es wurden daher nicht etwa Lösungen gleicher Konzentration, bei denen die Widerstände immer verschieden gewesen wären, untersucht, sondern es wurden stets Lösungen gleicher Leitfähigkeit (κ) gemessen. Will man bei verschiedenen Lösungen die Ergebnisse für gleiche Konzentration vergleichen, so muß man aus der Leitfähigkeit rückwärts die Konzentration berechnen, was natürlich den Vergleich erschwert.

Hierbei ist es vorteilhaft, daß die Beweglichkeit der meisten Ionen nicht sehr weit voneinander abliegt. Ausnahmen bilden einmal die Säuren wegen des Wasserstoffions, das andere Mal die Lösungen mit sehr hochwertigen Ionen, deren Äquivalentleitfähigkeit vielfach sehr klein ist.

Schließlich ist es auch fraglich, ob man besser tut die Äquivalentkonzentration den Betrachtungen zugrunde zu legen, oder die molekulare Konzentration, die für gleiche Leitfähigkeit κ nun wieder gerade bei den Lösungen mit hochwertigen Ionen kleiner ist als bei denjenigen mit niedrigwertigen.

In der folgenden Tab. 18 sind einige der am stärksten abweichenden Konzentrationen für $\kappa = 0,001$ und $\kappa = 0,0001$ zusammengestellt, und zwar sind die Verdünnungen angegeben, einmal als Äquivalentverdünnung v und dann als Molekularverdünnung v_m .

Die Schwefelsäure besitzt naturgemäß bei diesen Versuchen verhältnismäßig eine sehr geringe Konzentration, trotzdem paßt sie in Tab. 14 in die sonstigen Zahlen hinein. Im übrigen bedarf das Verhalten des Wasserstoffions noch einer besonderen Untersuchung.

Tabelle 18

Konzentration

Lösungen	$\kappa = 0,001$ v	$\kappa = 0,0001$ v	$\kappa = 0,001$ v_m	$\kappa = 0,0001$ v_m
NaCl	106	1080	106	1080
$K_4[Fe(CN)_6]$. .	115	1450	460	5800
$Ca_2Fe(CN)_6$. .	45	800	180	3200
$Ce_2(SO_4)_3$. . .	35	780	210	4680
$Ba_2[Fe(CN)_6]_2$.	40	550	240	3300

Als charakteristisches Beispiel für den ganzen Verlauf des Effekts bei einem großen Bereich der Konzentration seien zunächst in der Tab. 19 und in Fig. 6 die Versuche an Bariumferricyanid wiedergegeben.

Tabelle 19

Einfluß der Verdünnung

F	$V(KV)$	$Ba_2[Fe(CN)_6]_2$					$CuSO_4$	
		$\kappa = 0,0034$	$\kappa = 0,0017$	$\kappa = 0,00085$	$\kappa = 0,0002$	$\kappa = 0,0001$	$\kappa = 0,0002$	$\kappa = 0,0001$
		$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$
1 cm	4,5	—	—	—	4,0	4,0	3,6	3,5
2	8,0	2,5	3,2	4,9	—	—	—	4,8
3	11,3	—	—	—	8,5	7,4	6,7	5,7
5	17,4	4,4	7,8	2,2	11,6	9,4	8,6	7,2
7	25,2	—	11,4	—	13,8	10,4	10,5	8,3
9	28,9	8,5	13,8	15,1	15,3	11,0	11,6	8,9
11	34,5	—	16,5	—	16,2	11,3	12,5	9,4
13	40,0	12,9	—	—	—	—	—	—

Die Versuche bei den verdünnteren Lösungen wurden mit Gefäß IV gemacht, die bei konzentrierteren Lösungen $\kappa = 0,00085$ bis 0,0034 mit Gefäß II, also mit durchlöcherter Platte. Um die Ergebnisse mit den beiden Gefäßen miteinander vergleich-

bar zu machen, wurden die Zahlen des Gefäßes II mit den Verhältnissen der Plattenkonstanten (vgl. Tab. 2)

$$\left(\frac{R_0}{R_i}\right)_{II} \cdot \frac{h'_{II}}{h'_{IV}} = 1,35 \cdot \frac{0,20}{0,059} = 4,6$$

multipliziert.

Wenn man in Tab. 19 und Fig. 6 der Reihe nach zu immer größeren Verdünnungen übergeht, so sehen wir bei der Lösung 1 $\kappa = 0,0034$ einen ziemlich flachen geradlinigen Anstieg mit der Spannung. Bei der folgenden Lösung 2 $\kappa = 0,0017$ bleibt die gerade Linie noch einigermaßen erhalten, jedoch ist der Anstieg steiler, bei 3 $\kappa = 0,00085$ ist die Kurve schon etwas gekrümmt, der Anstieg noch etwas steiler als bei 2. Die Steilheit des Anfangsanstiegs scheint sich jedoch dann

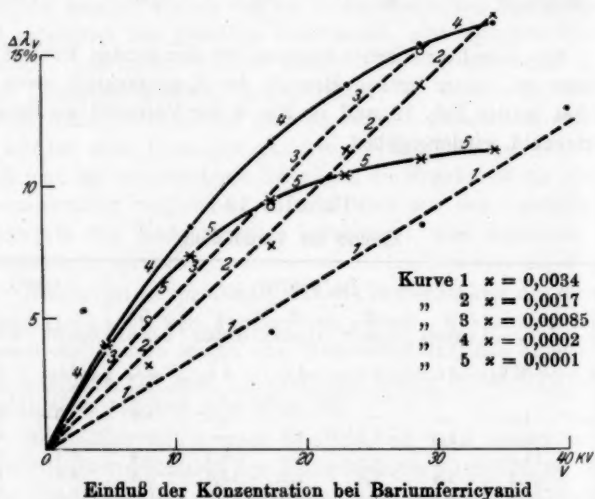


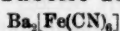
Fig. 6

einem Maximum zu nähern, das bei den Lösungen 4 und 5, $\kappa = 0,0002$ und $0,0001$, bereits erreicht sein dürfte. Diese beiden Kurven sind jedoch in ihrem weiteren Verlauf nicht mehr geradlinig, sondern werden immer flacher und nähern sich mit steigender Spannung einem Grenzwert, der bei der Lösung 5 schon annähernd erreicht ist. Infolge dieser Krüm-

nung schneiden die Kurven für die Lösungen 4 und 5 die punktiert gezeichneten geradlinigen Kurven für die Lösungen 2 und 3.

Dieses charakteristische Verhalten findet sich bei anderen Lösungen, z. B. bei Kupfersulfat (Tab. 19) und Bariumferrocyanid

Tabelle 20



F mm	$\kappa = 0,0002$	$\kappa = 0,0001$	$\kappa = 0,00005$
0,5	6,4	5,3	—
1,0	9,6	8,2	6,3
2,0	—	13,6	—
3,0	21,8	18,1	10,8
5,0	30,7	23,7	13,8
7,0	40,2	28,0	15,6
9,0	47,7	31,4	16,3
11,0	53,8	—	—

(Tab. 20) wieder. Eine schematische Darstellung der Erscheinung ist in Fig. 7 gegeben.

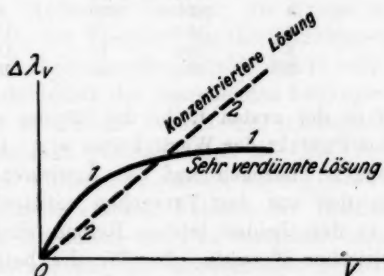


Fig. 7

Mithin müssen wir, wie schon in dem Abschnitt über die Abhängigkeit des Effektes von der Spannung hervorgehoben wurde, unterscheiden zwischen dem Grenzeffekt, der für ganz hohe Spannungen erreicht werden würde, jedoch wegen Durchschlags nur bei wenigen sehr verdünnten Lösungen annähernd erreicht wurde, und dem geradlinigen Anfangsanstieg, der in einem viel weiteren Bereiche der Konzentrationen beobachtet werden kann.

Der Grenzeffekt

Der Grenzeffekt kann, wie gesagt, nur für wenige Lösungen mit einiger Sicherheit angegeben werden. Es ist das insofern bedauerlich, weil der Grenzeffekt für die Natur der Ionen wohl bedeutungsvoll sein dürfte. Er hängt sehr eng mit der Änderung der Äquivalentleitfähigkeit der betreffenden Lösung gegenüber der Leitfähigkeit bei der Verdünnung unendlich (λ_∞) zusammen, und es ist wahrscheinlich, daß die große Geschwindigkeit, welche das hohe Feld den Ionen erteilt, die Gründe der Verminderung der Äquivalentleitfähigkeit mit der Konzentration ganz oder teilweise aufhebt. Trotz des sehr spärlichen Zahlenmaterials ist in der Tab. 21 der Versuch gemacht, diesen Zusammenhang nachzuweisen.

Tabelle 21
Grenzwerte für $\alpha = 0,0001$

Lösungen	$\nu_1 \nu_2$	v	$\Delta \lambda_g$ o/o	$\frac{\nu_1 \nu_2 \cdot 0,69}{v^{1/2}}$	$\frac{A}{v^{1/2}}$
$K_4[Fe(CN)_6]$	4	1450	4	7	8
$CuSO_4$	4	1000	10	9	20
$Ba_2[Fe(CN)_6]_2$	6	550	12	18	20
$Ce_2(SO_4)_3$	6	780	40	15	60
$Ba_2[Fe(CN)_6]$	8	800	40	20	60

Darin ist in der ersten Reihe die Lösung angegeben, in der zweiten das Produkt der Wertigkeiten $\nu_1 \nu_2$, in der dritten die Verdünnung v , bezogen auf die Äquivalentleitfähigkeit, in der vierten der aus den Versuchen extrapolierte Grenzeffekt ($\Delta \lambda_g$), in den beiden letzten Reihen sind, nach den üblichen empirischen Formeln, die für die betreffende Verdünnung geltenden Abweichungen der Leitfähigkeit von der Leitfähigkeit unendlich in Prozenten berechnet. In der vorletzten Reihe ist diese Rechnung nach der empirischen Formel von Walden

$$\lambda_\infty = \lambda \left(1 + \frac{\nu_1 \nu_2 \cdot 0,69}{\sqrt{v}} \right)$$

geschehen. In der letzten Reihe sind der Berechnung die Gleichungen

$$\lambda_\infty = \lambda \left(1 + \frac{A}{\sqrt{v}} \right)$$

und

$$\frac{A}{\sqrt{v_1}} = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2 \sqrt{\frac{v_1}{v_2}}}$$

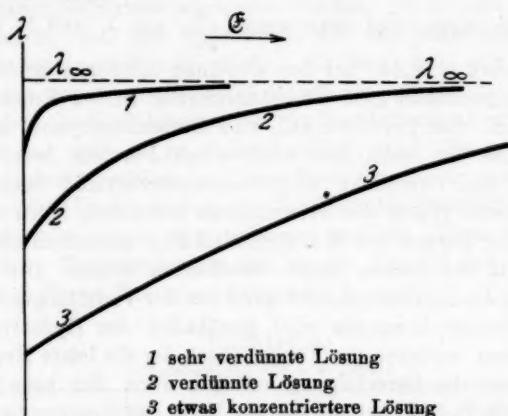
zugrunde gelegt, und zwar wurde $\frac{A}{\sqrt{v_1}}$ aus λ_1 und λ_2 für die Verdünnung $v_2 = 4v_1$ bei den einzelnen Lösungen berechnet.¹⁾ Eine einigermaßen gute Übereinstimmung ist bei Kupfersulfat vorhanden. Bei Ferrocyankali, und Bariumferricyanid ist $\Delta\lambda$ kleiner als die nach den empirischen Formeln berechneten Zahlen. Bei Cerosulfat und Bariumferrocyanid liegen die beobachteten Werte des Grenzeffektes wesentlich höher als die Zahlen der Formel von Walden, sind aber wesentlich niedriger als die in der letzten Reihe berechneten Werte. Die starke Zunahme der Äquivalentleitfähigkeit mit der Verdünnung bei den beiden letzten Lösungen wird gewöhnlich der Hydrolyse zugeschrieben, wodurch der Formel, nach der die letzte Reihe berechnet ist, die Berechtigung entzogen wäre. Ich habe jedoch schon oben (S. 352) betont, daß die Höhe des Spannungseffektes bei diesen Lösungen gegen eine sehr starke Hydrolyse spricht. Es bedarf offenbar einer systematischen Untersuchung, inwieweit hier wirklich Hydrolyse vorliegt; die Frage ist insofern von Bedeutung, als der Vergleich des Grenzeffektes mit den Zahlen der vorletzten Reihe ergeben würde, daß in sehr hohen Feldern die Grenzleitfähigkeit der betreffenden Lösungen über die Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung hinausgehen würde, was an sich nicht sehr wahrscheinlich ist. Ein Vergleich mit der letzten Reihe würde eher passen, da der Grenzwert der Leitfähigkeit in sehr starken Feldern die Leitfähigkeit für die Verdünnung Unendlich nicht zu erreichen braucht.

Die Beobachtung des Grenzeffektes sowohl als auch die theoretische Deutung ist nach dem Vorstehenden äußerst unsicher, und es kann aus den Versuchen vorerst nur geschlossen werden, daß der Grenzeffekt der rohen Größenordnung nach mit der Abnahme der Äquivalentleitfähigkeit gegenüber der der Leitfähigkeit für die Verdünnung unendlich übereinstimmt.

Machen wir die Hypothese, daß bei genügend starkem

1) Die Werte von λ_1 und λ_2 wurden den Angaben von Walden entnommen, für $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ mußten sie durch besondere Versuche festgestellt werden.

Felde bei allen Konzentrationen λ_{∞} erreicht werden würde, so würde sich die ganze Erscheinung schematisch wie in Fig. 8 darstellen lassen.



Schematische Darstellung der Wirkung starker Felder auf die Leitfähigkeit

Fig. 8

Anfangsanstieg

Besser beobachtbar ist der Anfangsanstieg der Leitfähigkeit mit der Spannung. Dieser Anstieg ist derart von der Konzentration abhängig, daß er bei starker Verdünnung einem Maximum zustrebt (vgl. Tab. 19, Fig. 6). Die folgende Tab. 22 gibt für eine Anzahl von Lösungen den Anfangsanstieg bei verschiedenen Konzentrationen. Man sieht, daß bei stärkerer Verdünnung der Anstieg größer wird. Bei stärkster Verdünnung ist dann wieder ein Sinken des Anstiegs zu bemerken, was ja aus der Verminderung des Gesamteffekts (Grenzeffekt) mit der Verdünnung erklärlich wäre; jedoch erscheint es fraglich, ob dieser Abfall reell oder schon der Wirkung der Hydrolyse zuzuschreiben ist, die, wie gesagt, bei den sehr verdünnten Lösungen besonders groß ist.

Aus der Tab. 22 geht hervor, daß bei stärkeren Verdünnungen um das Maximum herum der Einfluß der Konzentration auf den Anfangsanstieg nicht mehr allzu groß ist, und

Tabelle 22

Anfangsanstieg und Verdünnung. Röhre V. $V_F = 10 \text{ KV}$

Lösungen	CeCl ₃	LaCl ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	K ₄ [Fe(CN) ₆]	Ba ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	La ₂ (SO ₄) ₃	Ca ₄ [Fe(CN) ₆]	Ba ₄ [Fe(CN) ₆]
$\nu_1^2 \nu_2^2 =$	9	9	9	18	36	36	64	64
κ	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$	$\Delta \lambda_v$
0,0034	0,07	—	—	0,25	0,8	—	1,2	—
0,0017	0,15	—	—	0,43	1,2	—	1,6	—
0,00085	0,29	—	—	0,58	1,5	—	2,1	—
0,00026	—	0,37	0,44	0,74	2,2	2,1	—	2,2
0,00013	—	0,33	0,36	0,61	2,0	2,3	—	4,9
0,00006	—	—	—	0,56	1,4	1,9	—	5,0
								4,7

hierauf dürfte es beruhen, daß wir oben bei den verschiedenen Lösungen zu vergleichbaren Werten gekommen sind, obgleich die Konzentration bei gleicher Leitfähigkeit κ infolge der verschiedenen Äquivalentleitfähigkeit verschieden war.

Der Abfall des Effektes bei stärkerer Konzentration soll noch weiter untersucht werden, macht aber, da zu kleineren Widerständen übergegangen werden muß, eine Abänderung der Versuchsanordnung notwendig.

Absolutwert der Felder

Wir haben bisher meist nur von der Funkenspannung oder auch von der Spannung an der Röhre gesprochen; es fehlt noch die Berechnung des Feldes, für das die Wirkungen bei den verschiedenen Lösungen eintreten. Die dazu nötigen Zahlen sind schon in der Tab. 2, letzte Reihe \bar{E}/V_F (S. 330) gegeben. Genaue Zahlenangaben für das Feld zu machen, ist nicht möglich, weil innerhalb der Gefäße nicht überall das gleiche Feld vorhanden ist, sondern neben dem Maximalfeld, wie es zwischen den Elektroden oder innerhalb der Löcher der Platten vorhanden ist, in dem Gesamtwiderstand der Gefäße Flüssigkeitsteile mitspielen, bei denen das Feld geringer ist. Es kann daher nur die Größenordnung für die Felder angegeben werden.

Danach berechnet sich zunächst einmal das zur Erzielung des „Grenzeffekts“ notwendige Feld aus dem Funkenpotential von 35–50000 Volt in Gefäß IV zu 200000–300000 Volt/cm bei $\kappa = 0,00005$ und $\kappa = 0,0001$. Je höher die Konzentration ist, um so höher ist das Feld, für das die Grenze eintritt. Schätzungsweise würde bei der Leitfähigkeit 0,0002 bei Bariumferrocyanid und bei Kupfersulfat die Grenze etwa bei 500000 Volt/cm liegen. Bei höheren Konzentrationen noch viel höher. Ob es gelingt, solche hohen Felder ohne Durchschlag zu erhalten, erscheint äußerst fraglich.

Der Anfangsanstieg und seine Abhängigkeit von dem Felde \mathcal{E} kann für starke Verdünnungen etwa durch folgenden Ausdruck wiedergegeben werden:

$$\lambda_{\mathcal{E}} = \lambda_0 (1 + 4,0 \nu_1^2 \nu_2^2 10^{-5} \mathcal{E} \text{ [KV/cm]}),$$

worin die Zahl 4 auch wieder nur die Größenordnung gibt. Für irgend höhere Konzentrationen muß noch ein Faktor hinzugefügt werden, der der Abnahme mit der Konzentration entspricht.

Um zu zeigen, wieweit die obige Formel die beobachteten Werte von $\Delta\lambda_0$ wiedergibt, sind in der folgenden Tabelle die beobachteten höchsten Werte von $\Delta\lambda_0$ der Tab. 22 für $\mathcal{E} = 15,5$ KV/cm (Röhre V, $V_F = 10000$ Volt, $\vartheta = 2,3$) mit den berechneten zusammengestellt:

	LaCl ₃	K ₃ Fe(CN) ₆	K ₄ Fe(CN) ₆	Ba ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	La ₂ (SO ₄) ₃	Ba ₂ Fe(CN) ₆
beob.	0,37	0,44	0,74	2,2	2,3	5,0
ber.	0,58	0,56	0,99	2,2	2,2	4,0

Gesamtergebnis

Wenn wir das Ergebnis der vorstehenden Untersuchung kurz zusammenfassen, so ist es folgendes:

In hohen Feldern tritt bei elektrolytischen Widerständen eine Steigerung der Leitfähigkeit ($\Delta\lambda_0$) ein, die zu der durch die Stromwärme bewirkte Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\lambda_0$ hinzutritt. Dieser Spannungseffekt kann unter Umständen hohe Werte erreichen. Es wurden Erhöhungen der normalen Leitfähigkeit um über 50 Proz. beobachtet.

Der Spannungseffekt ist zunächst proportional dem Feld. Bei sehr hohen Feldstärken wird jedoch der Anstieg lang-

samer und nähert sich einer Grenze (Grenzeffekt). Wegen des Funkendurchschlags gelang es nur in wenigen Fällen bei sehr verdünnten Lösungen, die Grenze zu erreichen, und damit die Gesamtänderung der Leitfähigkeit, die durch Vermehrung der Geschwindigkeit der Ionen erreicht werden kann, zu bestimmen. Dieser „Grenzeffekt“ entspricht der rohen Größenordnung nach etwa dem Unterschied der Äquivalentleitfähigkeit einer Lösung gegenüber der bei unendlicher Verdünnung. Der Grenzeffekt steigt mit wachsender Konzentration und mit der Wertigkeit der beiden Ionen an.

Besser beobachtbar ist der Anfangsanstieg der Leitfähigkeit mit der Feldstärke. Dieser Anstieg wächst der Größenordnung nach mit dem Quadrat des Produktes der Wertigkeit der Ionen an und sinkt mit steigender Konzentration. Man kann ihn für starke Verdünnungen ungefähr durch folgende Formel darstellen:

$$\Delta \lambda_{\infty} = \lambda_0 (1 + 4,0 \cdot \nu_1^2 \nu_2^2 10^{-5} \mathcal{E} [\text{KV/cm}]).$$

Hierzu tritt dann noch ein Faktor, welcher der Abnahme des Effektes mit der Konzentration entspricht.

Für vielfachen Rat im Verlaufe dieser Arbeit bin ich den Herren Debye-Zürich, Hüttig-Prag und insbesondere Joos-Jena zu herzlichem Dank verpflichtet. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Elektro-Physik-Ausschuß bin ich für die Unterstützung der Versuche dankbar.

Jena, Physikalisches Institut der Universität, 7. April 1927.

(Eingegangen 8. April 1927)

3. Zur Frage des Vorhandenseins von festem Stickstoff in der Erdatmosphäre; von Heinz Pelzer

Zusammenfassung: Mit Hinblick auf die Vegardsche Nordlichthypothese wird untersucht, ob die höheren Atmosphärenschichten im Strahlungsgleichgewichte mit der Erd- und Sonnenstrahlung eine Temperatur erreichen können, die unterhalb des Schmelzpunktes von Stickstoff (36°K) liegt. Es ergibt sich, daß diese Temperatur auch auf der Nachtseite der Erde nur unter folgenden Voraussetzungen erreicht werden könnte: Bei Annahme einer gleichförmigen (grauen) Absorption müßten die tieferen Atmosphärenschichten die Erdstrahlung so gut wie vollkommen (bis auf einen Bruchteil 10^{-1480}) absorbieren, oder aber selektiv bloß im Ultrarot mindestens 99,5 Proz. der Strahlung dieses selektiv absorbierten Spektralbereiches. Da diese Voraussetzungen schwerlich zutreffen können, scheint die Vegardsche Nordlichthypothese aus thermodynamischen Gründen allein schon abzulehnen zu sein.

Inhalt: § 1. Gleichgewichtstemperatur eines kleinen Körpers von bestimmten Absorptionsverhältnissen in einem Strahlungsfelde. — § 2. Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung der Erdatmosphäre, die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und ihre Lösung. — § 3. Die Näherungsmethode nach Schuster, Schwarzschild und Emden. — § 4. Vergleich der Integralgleichung mit der Näherungsmethode. Diskussion für die Fälle der tiefsten möglichen Temperatur. — § 5. Mitberücksichtigung der Sonnenstrahlung nach Milne. Verallgemeinerung und numerisches Beispiel.

Nach der Vegardschen Nordlichthypothese (18), welche die grüne Linie $5577,35 \text{ \AA}$. im Spektrum des Nordlichtes festem Stickstoff zuschreibt, müßte in einer Höhe von etwa 100 km eine Temperatur von höchstens $-237^\circ \text{C} = 36^\circ \text{K}$ vorhanden sein, damit dort fester Stickstoff existieren kann.

Eine so tiefe Temperatur ist nun nach einer Extrapolation des tatsächlich gemessenen Temperaturverlaufs in größeren Höhen (Registrierballone) sehr unwahrscheinlich und widerspricht den Ergebnissen fast aller Autoren, die diese Frage theoretisch behandelt haben. [Z. B. Atkinson (1), Lindemann-Dobson (10).]

Während die Temperatur der Troposphäre hauptsächlich durch das konvektiv-adiabatische Gleichgewicht bedingt ist, ist für die Temperatur der Stratosphäre fast ausschließlich das Strahlungsgleichgewicht maßgebend.

§ 1. Gleichgewichtstemperatur eines kleinen Körpers von bestimmten Absorptionsverhältnissen in einem Strahlungsfelde

Die Temperatur, die ein Körper in einem bestimmten Strahlungsfelde annimmt, hängt nun ab von der spektralen Verteilung des Absorptionskoeffizienten dieses Körpers und zwar läßt sich zeigen [z. B. Fabry (4), Lindemann-Dobson (10)], daß diese Gleichgewichtstemperatur höher oder tiefer sein kann als die, welche ein schwarzer oder grauer Körper im selben Strahlungsfelde annimmt.

Betrachten wir beispielsweise einen kleinen, die Wärme unendlich gut leitenden Körper in Erdistanz von der Sonne, der nur unter Einwirkung der Sonnenstrahlen steht. (Die Sonne betrachten wir als schwarzen Körper von der Temperatur T_s .)

1. Nehmen wir zunächst an, dieser Körper sei schwarz. Dann ist die dem Körper zugestrahlte Energie gleich

$$\alpha \int_0^{\infty} P(\nu; T_s) d\nu,$$

wobei $P(\nu; T)$ die Plancksche Funktion $\frac{a \nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ ist und α

der Gesichtswinkel, unter dem die Sonne aus Erddistanz gesehen wird. Die ausgestrahlte Energie ist

$$4\pi \int_0^{\infty} P(\nu; T_0) d\nu,$$

wenn T_0 die gesuchte Temperatur des Körpers ist. Ein- und ausgestrahlte Energie müssen einander gleich sein. Zeichnet man (Fig. 1) die Größen $\alpha \cdot P(\nu; T_s)$ und $4\pi \cdot P(\nu; T_0)$ als Funktionen der Frequenz ν auf, so müssen also die von diesen beiden Kurven mit der X-Achse gebildeten Flächen im Gleichgewichtsfall einander gleich sein. Übrigens kann man in

diesem Falle die Temperatur T_0 sofort angeben. Denn nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetze ist

$$(1) \int_0^{\infty} P(\nu; T) d\nu \sim T^4, \text{ also } 4\pi T_0^4 = \alpha T_s^4 \text{ oder } T_0 = \sqrt[4]{\frac{\alpha}{4\pi}} \cdot T_s$$

2. Der Körper sei grau; d. h. sein Absorptionsvermögen ist zwar kleiner als das des schwarzen Körpers, aber es sei längs der ganzen Frequenzskala konstant. In diesem Falle wird die eingestrahelte Energie mit einem Faktor $k < 1$ zu multiplizieren sein; aber nach dem Kirchhoffschen Gesetze verkleinert sich die ausgestrahlte Energie ebenfalls im Ver-

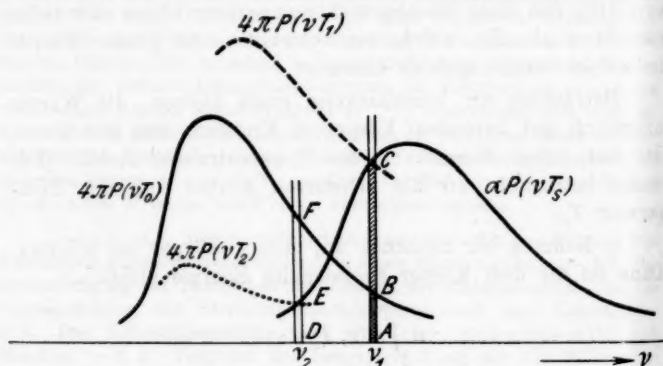


Fig. 1

hältnisse k . Wir können durch k kürzen und erhalten dieselbe Gleichgewichtstemperatur wie beim schwarzen Körper.

3. Der Körper besitze selektive Absorption im kurzwelligen Gebiet und sei bei allen anderen Frequenzen diatherman. Die selektive Absorption liege bei der Frequenz ν_1 (vgl. Fig. 1). Die Gleichgewichtsbedingung lautet in diesem Falle, da der Körper auch nur bei der Frequenz ν_1 emittieren kann

$$(2) \quad 4\pi \frac{\nu_1^3}{\frac{h\nu_1}{e^{kT_1}} - 1} = \alpha \frac{\nu_1^3}{\frac{h\nu_1}{e^{kT_s}} - 1}$$

Hätte der Körper die Temperatur T_0 wie im grauen Falle, so wäre die eingestrahelte Energie proportional dem schraffierten

Flächenstreifen AC (vgl. Fig. 1), die ausgestrahlte Energie aber nur proportional dem Streifen AB , also kleiner als die eingestrahlte. Die Temperatur des Körpers muß also auf den höheren Wert T_1 steigen (gestrichelte Kurve), damit die Strahlungsbilanz wieder hergestellt wird.

4. Die selektive Absorption liege im langwelligen Gebiet bei der Frequenz ν_2 (vgl. Fig. 1). Die Verhältnisse liegen umgekehrt wie im Falle 3. Bei einer Temperatur T_0 würde der Körper Energie eingestrahlt bekommen, die dem Streifen DE entspricht, aber einen größeren Betrag DF ausstrahlen. Seine Temperatur müßte also auf den Wert T_2 sinken (punktierte Kurve), um ins Gleichgewicht zu kommen.

Nach diesen Gesichtspunkten haben Lindemann und Dobson (10) unter Zugrundelegung der in groben Zügen bekannten Absorptionsverhältnisse der für die höheren Atmosphärenschichten in Betracht kommenden Gase eine Temperaturabschätzung versucht, wobei neben der Sonne auch noch die Erdstrahlung (Gesichtswinkel der Erde $= 2\pi$) zu berücksichtigen ist. Die Temperatur der Erde wird mit $280^\circ K$ angenommen und sie wird sowohl als schwarzer Strahler als auch mit der Albedo $\frac{1}{2}$ in Betracht gezogen. Lindemann und Dobson werden so auf eine Temperatur der höheren Atmosphärenschichten von $280^\circ K$ geführt, während sie aus der Sichtbarkeit der Meteore auf eine Temperatur von $300^\circ K$ schließen.

Nun wäre es schließlich denkbar, daß fester Stickstoff starke Absorption im Ultrarot besitzt und wir haben ja gesehen, daß ein Körper dann viel kälter wird als ein im Strahlungsfelde befindlicher schwarzer oder grauer Körper. Deshalb soll im folgenden allgemein untersucht werden, innerhalb welcher Grenzen die Temperatur überhaupt infolge der Absorptionsverhältnisse liegen kann.

Zu diesem Zwecke nehmen wir zunächst eine Substanz an, die nur an zwei Stellen des Spektrums selektiv absorbiert, und zwar soll die eine Linie ν_1 im Ultrarot liegen mit dem Absorptionskoeffizienten A , die andere Linie ν_2 im Ultraviolett mit dem Absorptionskoeffizienten B . Die Strahlungsquelle habe die Temperatur T_q und werde von der bestrahlten Substanz unter dem Gesichtswinkel Ω gesehen. Wir setzen ferner die Strahlungsquelle als grau voraus; sie möge das Absorptionsvermögen α

haben, wenn das eines schwarzen Körpers gleich 1 gesetzt wird. Setzen wir $\frac{\Omega}{4\pi} \kappa = \alpha$ und bezeichnen die gesuchte Temperatur der selektiv absorbierenden Substanz mit T , so ist

$$(3) \quad \frac{A \nu_1^3}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}} - 1} + \frac{B \nu_2^3}{e^{\frac{h\nu_2}{kT}} - 1} = \frac{\alpha A \nu_1^3}{e^{\frac{h\nu_1}{kT_q}} - 1} + \frac{\alpha B \nu_2^3}{e^{\frac{h\nu_2}{kT_q}} - 1}$$

oder bei kleinem ν_1 und großem ν_2

$$(3a) \quad \nu_1^3 A \frac{kT}{h\nu_1} + \nu_2^3 B e^{-\frac{h\nu_2}{kT}} = \nu_1^3 \alpha A \frac{kT_q}{h\nu_1} + \nu_2^3 \alpha B e^{-\frac{h\nu_2}{kT_q}}$$

1. Falls nur eine langwellige Absorptionslinie vorhanden ist ($B = 0$), erhalten wir die tiefste erreichbare Temperatur

$$(4) \quad T = \frac{\Omega}{4\pi} \kappa T_q.$$

2. Es sei bloß eine kurzwellige Absorptionslinie vorhanden ($A = 0$). Dann erhalten wir

$$e^{-\frac{h\nu_2}{kT}} = e^{-\frac{h\nu_2}{kT}} + \ln \alpha.$$

Um die höchstmögliche Temperatur zu erhalten, lassen wir ν_1 gegen ∞ gehen. Dann ist $\ln \alpha$ gegen den ersten Posten im Exponenten der rechten Seite zu vernachlässigen und wir erhalten $T = T_q$. Es ist also unter allen Umständen

$$(5) \quad T_q > T > \frac{\Omega}{4\pi} \kappa T_q.$$

Für den Spezialfall $\Omega = 2\pi$; $\kappa = 1$ findet sich dieses Resultat auch bei Milne (11).

3. Außer der kurzwelligen Linie sei eine wenn auch schwache Linie im langwelligen Gebiete vorhanden. Dann werden in Gleichung (3a) die Exponentialglieder trotz des Faktors ν_2^3 klein gegen die beiden anderen Glieder und es stellt sich auch bei starker kurzwelliger Absorption eine tiefe Temperatur ein.

Dieses Ergebnis soll davor warnen, bei einer Substanz mit starker Ultraviolettabsorption noch vorhandene, aber viel schwächere Ultrarotbanden zu vernachlässigen; man erhält sonst viel zu hohe Temperaturen. Diese Verhältnisse liegen z. B. beim Ozon vor, welches nach den neueren Anschauungen in der oberen Atmosphäre eine große Rolle spielt. [Fabry (5),

ferner Diskussion in P. R. S. (2) in der eine Erklärung der bisher nicht vollständig aufgeklärten starken Nachtionisierung durch Ozonzerfall angeregt wird.]

Betrachten wir nun einen Körper mit selektiver Absorption bei der Frequenz ν unter dem gemeinsamen Einflusse von Erd- und Sonnenstrahlung. Wenn wir die Albedo der Erde mit ω ($= 0,37$) bezeichnen und den Gesichtswinkel der Sonne mit α ($= 6,73 \cdot 10^{-5}$), die effektive Sonnentemperatur mit T_s ($\doteq 5730^\circ K$) und die Erdtemperatur mit T_e ($\doteq 280^\circ K$), so haben wir

$$(2a) \quad \frac{4\pi}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{2\pi(1-\omega)}{e^{\frac{h\nu}{kT_s}} - 1} + \frac{\alpha}{e^{\frac{h\nu}{kT_e}} - 1}.$$

Bei kleinem ν :

$$4\pi T = 2\pi(1-\omega)T_s + \alpha T_e.$$

ist wegen der Kleinheit von α der Beitrag der Sonne zu vernachlässigen und wir erhalten

$$(6) \quad T = \frac{1-\omega}{2} T_s = 88^\circ K.$$

§ 2. Berücksichtigung der räumlichen Ausdehnung der Erdatmosphäre, die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes und ihre Lösung

Also selbst unter den für die Vegardsche Hypothese günstigsten Voraussetzungen gelangen wir auf Grund unserer bisherigen Überlegungen unmöglich zur Temperatur des festen Stickstoffes. In seiner Kritik der Vegardschen Hypothese führt nun Atkinson (1), indem er Betrachtungen von Poynting (13) und Humphreys (7) ausbaut, eine rohe Überlegung aus, die auf noch tiefere Temperaturen führt, als nach den bisherigen Gedankengängen möglich wären. Wir haben nämlich bisher nicht berücksichtigt, daß die tieferen Schichten der Atmosphäre, die die Erdstrahlung absorbieren, eine tiefere Temperatur haben als die Erde selbst, und daß unter Umständen für die Temperatur der oberen Atmosphärenschichten die Temperatur der tieferliegenden ausschlaggebend ist. Atkinsons Überlegung ist folgende:

Denken wir uns die Atmosphäre in Schichten von solcher Dicke eingeteilt, daß wir jede dieser Schichten für die (im Ultraroten liegende) Wellenlänge der selektiven Absorption als

undurchlässig betrachten können. Die oberste Schicht habe die durchschnittliche Temperatur T_1 , die zweite Schicht die Temperatur T_2 usw., die n -te Schicht die Temperatur T_n . Legen wir das Rayleigh-Jeanssche Gesetz zugrunde, so haben wir als Bilanz der ein- und ausgestrahlten Energie der einzelnen Schichten:

$$\begin{aligned} 4\pi T_1 &= 2\pi T_2 \quad \text{oder} \quad \dots \quad T_2 = 2T_1 \\ 4\pi T_2 &= 2\pi(T_1 + T_3) \quad \text{oder} \quad T_1 + T_3 = 2T_2 = 4T_1 \quad \text{oder} \quad T_3 = 3T_1 \\ &\quad \text{ebenso} \quad T_2 + T_4 = 2T_3 \quad \dots \quad T_4 = 4T_1 \\ &\quad \text{usw. bis} \quad \dots \quad T_n = nT_1 \end{aligned}$$

Es ist klar, daß man auf diese Weise zu sehr tiefen Temperaturen der höheren Atmosphärenschichten kommt, wenn man nur die Atmosphäre in eine genügend große Zahl solcher

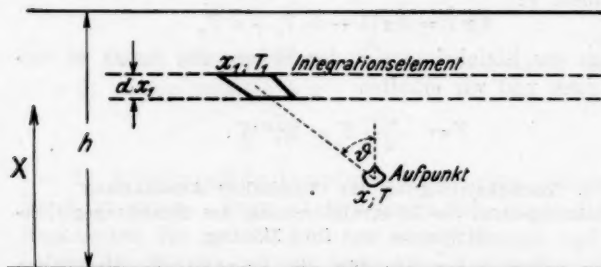


Fig. 2

undurchlässiger Schichten einteilen kann. Es liegt nun nahe, diesen rohen Gedankengang von Atkinson unter Berücksichtigung des kontinuierlichen Überganges auf exaktere Weise zu formulieren, was im folgenden geschehen soll, wobei wir aber die Beschränkung auf das Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz fallen lassen wollen, wodurch neben dem allgemeineren Planckschen Gesetz u. a. auch der Fall einer grauen Atmosphäre der Rechnung zugänglich wird.

Setzen wir zunächst der Anschaulichkeit halber eine homogene Atmosphäre voraus (Fig. 2). Ihre Gesamthöhe sei h ; die Höhe des betrachteten Aufpunktes bezeichnen wir mit x und die in dieser Höhe herrschende Temperatur mit T . Höhe und Temperatur eines Integrationselementes sei x_i und T_i ; ϑ sei der Winkel $< 90^\circ$ zwischen der Lotrechten und der

Verbindungslineie Aufpunkt-Integrationselement. Der Absorptionskoeffizient sei α , das soll heißen, das Verhältnis der aus einer Schicht von der Dicke d austretenden Intensität zu der einfallenden Intensität ist $\frac{J}{J_0} = e^{-\alpha d}$, wenn ein Parallelstrahlbündel die Schicht normal durchsetzt. Die Strahlung der atmosphärischen Substanz in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur sei gegeben durch die Funktion $\mathfrak{S}(T)$, welche vermöge der (gesuchten) Abhängigkeit der Temperatur von der Höhe x übergeht in eine Funktion $S(x)$ der Höhe selbst. Dann ist die vom Volumelement des Aufpunktes ausgestrahlte Energie proportional $4\pi S(x)$; während wir die eingestrahlte Energie (abgesehen vom gleichen Proportionalitätsfaktor) erhalten, wenn wir die vom Integrationselement dem Aufpunkt zugestrahlte Energie

$$\alpha \frac{dx_1}{\cos \vartheta} S(x_1) e^{-\frac{\alpha |x - x_1|}{\cos \vartheta}} d\varphi \sin \vartheta d\vartheta$$

(φ sei das von irgendeiner Vertikalebene aus gezählte Azimut) über die ganze Atmosphäre integrieren, also bezüglich φ von 0 bis 2π ; ϑ von 0 bis $\pi/2$; x von 0 bis h . Zu dieser von der Atmosphäre allein herrührenden Einstrahlung kommt noch die von der Erde (unter Berücksichtigung ihres Emissionsvermögens) in dem in Betracht kommenden Spektralbereich zugestrahlte Energie $\Sigma(T_e)$, deren Absorption in der Atmosphäre ebenfalls noch zu berücksichtigen ist. Wir erhalten so die Bilanz:

$$(7) \left\{ \begin{aligned} 4\pi S(x) &= \int_0^h \alpha dx_1 S(x_1) \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\cos \vartheta} e^{-\frac{\alpha |x - x_1|}{\cos \vartheta}} \cdot 2\pi \sin \vartheta d\vartheta \\ &+ \Sigma(T_e) \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{\alpha x}{\cos \vartheta}} 2\pi \sin \vartheta d\vartheta. \end{aligned} \right.$$

Wir kürzen durch 4π und führen die neue Variable $z = \alpha x$ (also auch $z_1 = \alpha x_1$) ein und bezeichnen die beiden auftretenden bestimmten Integrale mit K und K_1 :

$$(8) K(z) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\cos \vartheta} e^{-\frac{z}{\cos \vartheta}} \sin \vartheta d\vartheta = \int_1^{\infty} \frac{e^{-zt}}{t} dt = -Ei(-z),$$

wobei

$$Ei(z) = \int_{\infty}^z \frac{e^{-n}}{n} dn, \quad (\text{Jahnke-Emde-Tabellen})$$

$$(9) \quad K_1(z) = \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{z}{\cos \vartheta}} \sin \vartheta d\vartheta = \int_1^{\infty} \frac{e^{-zt}}{t^2} dt.$$

Wir haben dann, wenn auch S als Funktion der neuen Variablen z ausgedrückt wird und wir noch $\alpha h = M$ setzen

$$(10) \quad S(z) = \frac{1}{2} \int_0^M K(|z - z_1|) S(z_1) dz_1 + \frac{1}{2} \Sigma(T_e) K_1(z).$$

Die oben gemachte Beschränkung auf homogene Atmosphäre können wir fallen lassen, so daß α mit der Höhe x beliebig variieren kann. Die Größe z hat in diesem Falle die Bedeutung: $z = \int_0^x \alpha(x) dx$; während $M = \int_0^h \alpha(x) dx$ wird. Ableitung und Resultat werden im übrigen dadurch nicht verändert.

Wir haben damit die Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes in der Schwarzschildschen Form auf einem kurzen direkten Wege abgeleitet, während ihre bisherige Ableitung [Jackson (8), King (9), Schwarzschild (17), Milne (11), (12)] auf dem verhältnismäßig komplizierten Umwege über die Differentialgleichungen des Strahlungsproblems, auf welche wir noch zurückkommen werden, erfolgte.

Tabellen für K und K_1 finden sich als H_1 und H_2 auch bei Gold (6).

Die Schwarzschildsche Integralgleichung ist eine lineare inhomogene Integralgleichung zweiter Art mit symmetrischem Kern. Wir wollen sie durch die Neumannsche Reihe¹⁾ auswerten. Man erhält dann als Lösung:

$$(11) \quad S(z) = \frac{1}{2} \Sigma(T_e) \cdot \left[K_1(z) + \frac{L_1(z)}{2} + \frac{L_2(z)}{4} + \dots \right],$$

1) Vgl. z. B. E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 2. Aufl., S. 140.

wobei

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} L_1(z) &= \int_0^M K(|z-y|) K_1(y) dy \\ L_2(z) &= \int_0^M K(|z-y|) L_1(y) dy \\ L_3(z) &= \int_0^M K(|z-y|) L_2(y) dy \text{ usw.}^1) \end{aligned} \right.$$

Man erhält also die Lösung S als Funktion von z ; zu jedem S hat man vermöge der zugrunde gelegten Strahlungsgleichung das zugehörige T , ebenso hat man zu jedem z vermöge der

Beziehung $z = \int_0^x \alpha dx$ die zugehörige Höhe x , so daß also

die Temperatur als Funktion der Höhe gefunden ist. Die Gleichung gilt nur für $z \leq M$ (d. h. nur für Aufpunkte innerhalb der Atmosphäre).

§ 3. Die Näherungsmethode nach Schuster, Schwarzschild und Emden

Bevor wir die Auswertung an einem speziellen Beispiel durchführen, wollen wir die angenäherten Methoden besprechen, welche die Differentialgleichungen des Strahlungsgleichgewichtes benutzen [Schuster (14), (15), Schwarzschild (16), Emden (3), Milne (11), (12)]. Wir wollen die Schwarzschild'sche Behandlungsweise auf unseren Fall der Erdstrahlung übertragen.

Es sei S die nach einer Seite, also nach oben oder nach unten, gestrahlte Gesamtemission einer Schicht der atmosphärischen Substanz von der Temperatur T für schwarze Absorption (also etwa $S = T^4$ für graue; $S = \frac{1}{\frac{h\nu}{e^{kT}} - 1}$ für se-

lektiv bei der Frequenz ν absorbierende Substanzen; den kon-

1) Daß die Reihe der Gleichung (11) für alle endlichen M absolut konvergiert folgt daraus, daß es eine majorante geometrische Reihe gibt, deren Quotient (wegen der monotonen Abnahme der Funktion K für posi-

tive Argumentwerte) höchstens $\frac{1}{2} \cdot \int_{-M/2}^{+M/2} K(|x|) dx = \int_0^{M/2} K(x) dx = 1 - K_1\left(\frac{M}{2}\right)$

ist, wobei K_1 von 1 bis 0 abnimmt, wenn $M/2$ von 0 bis ∞ läuft.

stanten Faktor, der auch bei den später eingeführten Größen O , U und Σ ebenso wie bei S hinzukäme, unterdrücken wir gleich überall, da er sich wieder wegekürzt). Eine Schicht von der sehr kleinen Dicke dx strahlt dann sowohl nach oben wie nach unten den Betrag $S \cdot a \cdot dx$, wobei $a \cdot dx$ das Absorptionsvermögen der Schicht von der Dicke dx in dieser Höhe bedeute. a ist wohl zu unterscheiden von dem Absorptionskoeffizienten α , welcher nur von der Substanz und ihrer Dichte abhängt, während a auch von der Form des absorbierenden Körpers und der Strahlungsverteilung abhängt. Wir bezeichnen die an einer bestimmten Stelle nach dem oberen Halbraum strahlende Gesamtenergie mit O , die nach unten strahlende mit U . Gehen wir in der Atmosphäre nach oben oder nach unten, so setzt sich die Änderung der in den beiden Richtungen strahlenden Intensitäten zusammen aus der Absorption in der hinzukommenden Schicht und aus deren Emission. Wir haben daher

$$(13) \quad \begin{cases} dO = a dx (S - O) \\ -dU = a dx (S - U) \end{cases}$$

oder

$$\frac{dO}{a dx} = S - O; \quad \frac{dU}{a dx} = U - S.$$

Führen wir $dy = a dx$ ein, also $y = \int_0^x a dx$, so haben wir

$$\frac{dO}{dy} = S - O; \quad \frac{dU}{dy} = U - S.$$

Soll jede Schicht ebensoviel ausstrahlen als empfangen, so muß

$$aO + aU = 2aS$$

sein oder

$$(14) \quad O + U = 2S.$$

Dieser Bedingung entsprechend setzen wir an

$$O = S - \gamma, \quad U = S + \gamma$$

und erhalten durch Addition bzw. Subtraktion der beiden Differentialgleichungen

$$(15) \quad \frac{dS}{dy} = \gamma; \quad \frac{d\gamma}{dy} = 0, \text{ also } \gamma = \text{const. } S = S_0 + \gamma y.$$

Haben wir es mit Erdstrahlung allein zu tun, so wird an der oberen Grenze der Atmosphäre, also für $y = A = \int_0^h a dx$

die nach unten gehende Intensität $U = 0$ und wir haben an dieser Grenze

$$(16) \quad \begin{cases} U = S + \gamma = S_0 + \gamma y + \gamma = S_0 + \gamma(1 + A) = 0; \\ S_0 = -\gamma(1 + A). \end{cases}$$

Für $y = 0$ dagegen kennen wir die von der Erde nach oben gehende Strahlung $\Sigma(T_e)$ [es ist einfach $\Sigma(T_e) = S(T_e) \cdot (1 - \omega)$, wobei ω die Albedo der Erde oder $(1 - \omega)$ ihr Absorptionsvermögen ist]. Die Beziehung $O = S - \gamma$ lautet für $y = 0$

$$\Sigma = S_0 - \gamma = -\gamma(2 + A),$$

also $\gamma = -\frac{\Sigma}{2 + A}$ und daher $S_0 = \Sigma \cdot \frac{1 + A}{2 + A}$, so daß

$$(17) \quad S = \Sigma \cdot \frac{1 + A - y}{2 + A}.$$

Schwarzschild (16) macht die Unterscheidung zwischen Absorptionsvermögen und Absorptionskoeffizienten überhaupt nicht, d. h. wir hätten nach ihm einfach $a = \alpha$ anzunehmen (d. h. y geht über in die oben mit z bezeichnete Größe). Genauer erörtern Schuster (14), Emden (3), Milne (11) diesen Unterschied und finden, daß, wenn die Strahlungsverteilung über einer Schicht vom Absorptionskoeffizienten α dieselbe wäre wie über der Oberfläche eines schwarzen Strahlers (d. h. gleichmäßig nach allen Richtungen des Halbraumes), die Beziehung $a = 2\alpha$ oder $y = 2z$ erfüllt sein müßte. Für eine andere Strahlungsverteilung wird das Verhältnis von a zu α ein anderes: Je größer der Anteil der die Schicht möglichst normal durchsetzenden Strahlen wird, desto mehr nähert sich a dem Werte $a = \alpha$, während beim Überwiegen stärker geneigter Strahlen $a > 2\alpha$ wird (Emden).

Die genannten Autoren nehmen einfach $a = 2\alpha$ an und rechtfertigen diese Annahme damit, daß über die Werte des Absorptionskoeffizienten der Erdatmosphäre so wenig bekannt ist, daß sich eine strenge Auswertung nicht lohnt. Das trifft allerdings zu, aber es wird trotzdem interessant sein, an einem speziellen Beispiel das Resultat der kurzen angenäherten Methode mit der strengen Lösung durch die Integralgleichung zu vergleichen, und zwar nehmen wir der Einfachheit halber

eine Schicht von solcher Dicke h an, daß $M = \int_0^h a \, dx = 1$ wird,

also z das Intervall 0 bis 1 durchläuft. Dann ergibt die Schwarzschild'sche Annahme $a = \alpha$:

$$(18) \quad \frac{S}{\Sigma} = \frac{2-z}{3},$$

während die Schuster-Emden-Milnesche Annahme $a = 2\alpha$

$$(19) \quad \frac{S}{\Sigma} = \frac{3-2z}{4}$$

ergibt.

§ 4. Vergleich der Integralgleichung mit der Näherungsmethode.
Diskussion für die Fälle der tiefsten möglichen Temperatur

Zum Vergleiche mit der strengen Lösung wenden wir uns nun der Auswertung der Integralgleichung für die obere Grenze $M = 1$ durch die Neumannsche Reihe zu. [Tabellen für K und K_1 hierzu bei Gold.(6)] Die auftretenden bestimmten Integrale wollen wir nach der Simpsonschen Regel auswerten. Nun besitzt aber der Kern $K(|z-y|)$ an der Stelle $y = z$ eine Singularität. Wir helfen uns nun dadurch, daß wir in dem an der Unendlichkeitsstelle des Kernes liegenden Intervall die Kernfunktion durch eine Parabel ersetzen, welche mit der X -Achse eine Fläche von derselben Größe abschließt, wie der Wert des uneigentlichen Integrals über die Kernfunktion in diesem Intervall beträgt. Daß diese Näherung brauchbar ist, erkennt man durch Vergleich des aus dieser Annahme berechneten Wertes für $L_1(0)$ mit dem durch partielle Integration zu findenden Ergebnis

$$L_1(0) = \int_0^M K K_1 dy = \frac{1 - K_1^2(M)}{2},$$

wobei sich eine Abweichung unter 1 Proz. ergibt. (Genaueres über die Rechnung in der Wiener Dissertation.) Man erhält so schließlich für S/Σ nach den verschiedenen Methoden folgende Werte

Für $z =$	0	0,5	1	
aus der Integralgleichung	0,76	0,52	0,25	
aus der Näherungs- methode	$\left\{ \begin{array}{l} \text{für } a = 2\alpha \\ \text{für } a = \alpha \end{array} \right.$	0,75	0,50	0,25 nach Gleichung (19)
		0,667	0,50	0,333 nach Gleichung (18)

Wie man sieht, stellt die Schuster-Emden-Milnesche Annahme $a = 2\alpha$ eine sehr gute Näherung dar. Wenn wir in unserer Gleichung (17), wie eben gerechtfertigt wurde, $a = 2\alpha$ setzen, so erhalten wir

$$y = \int_0^x a \, dx = 2 \int_0^x \alpha \, dx = 2z,$$

$$A = \int_0^h a \, dx = 2 \int_0^h \alpha \, dx = 2M$$

und die Beziehung (17) lautet:

$$(20) \quad \frac{S}{\Sigma} = \frac{1 + 2M - 2z}{2 + 2M} \quad \text{für } 0 \leq z \leq M.$$

Die tiefste Temperatur herrscht an der äußeren Grenze $z = M$. Dort erhalten wir

$$(21) \quad \frac{S}{\Sigma} = \frac{1}{2 + 2M}.$$

Wir wollen uns nun fragen, wie groß die optische Mächtigkeit der Atmosphäre a) bei grauer Absorption, b) bei selektiver ultraroter Absorption sein müßte, um bei Nacht in den höchsten Schichten bei Abwesenheit von Konvektion, Wärmeleitung und Diffusion (nur unter dieser Voraussetzung gelten ja unsere Überlegungen) eine Temperatur von $T_N = 35^\circ K$ zu bewirken, die für die Existenz des festen Stickstoffes notwendig wäre. Wir wollen dabei die wahre Erdtemperatur mit $T_e = 280^\circ K$ und die Erdalbedo nach Abbot und Fowle mit $\omega = 0,37$ annehmen. Wir erhalten:

a) Für graue Absorption

$$\frac{S}{\Sigma} = \frac{T_N^4}{T_e^4(1 - \omega)} = 1,53 \cdot 10^{-4} = \frac{1}{2 + 2M} \quad M = 3300,$$

d. h. die Atmosphäre müßte in diesem Falle für die tief-temperierte Erdstrahlung so gut wie vollkommen undurchlässig sein. (Sie dürfte nur einen Bruchteil der Strahlung von der Größenordnung $\frac{1}{e^{5300}} = 10^{-1430}$ durchlassen.)

b) Für selektive ultrarote Absorption

$$\frac{S}{\Sigma} = \frac{T_N}{T_e(1 - \omega)} = 0,079 = \frac{1}{2 + 2M} \quad M = 5,3.$$

Eine solche Schicht würde $100 \cdot (1 - e^{-5,3}) = 99,5$ Proz. der Intensität eines senkrecht durchfallenden Strahlenbündels absorbieren.

Um eine Anschauung von diesen Größenordnungen zu bekommen, sei erwähnt, daß Luft von Atmosphärendruck für eine Wellenlänge $\lambda = 186 \text{ m}\mu$ einen Absorptionskoeffizienten

$$\alpha = \ln 10 \cdot 0,00194 = 0,00447 \text{ cm}^{-1}$$

hat. (Vgl. Landolt-Börnsteins Tabellen.)

Hätte der Absorptionskoeffizient irgendeines Gases selektive Absorption *bloß* im Ultrarot und hätte der Absorptionskoeffizient dort dieselbe Größe wie hier für Luft angegeben, so würde also bereits bei einer Schichthöhe von

$$\frac{M}{\alpha} = \frac{5,3}{0,00447} \text{ cm} = \sim 12 \text{ m}$$

unter Atmosphärendruck bei Abwesenheit von Konvektion und Leitung an ihrer oberen Grenze die Temperatur des festen Stickstoffes herrschen. Damit wäre die Atkinsonsche Betrachtung genauer beantwortet.

Man sieht also, daß in beiden Fällen (graue bzw. selektiv ultrarote Absorption) ganz extreme, sicher nicht zutreffende Annahmen gemacht werden müßten, um die Vegardsche Nordlichthypothese möglich zu machen.

§ 5. Mitberücksichtigung der Sonnenstrahlung nach Milne. Verallgemeinerung und numerisches Beispiel

Der Einfluß der Sonnenbestrahlung, den wir nun besprechen wollen, wird ausführlich von Milne(11) behandelt. Während wir beim bisher behandelten Problem der Bestrahlung der Gasmasse durch eine weit ausgedehnte Ebene (Erde) zu dem Ergebnis kamen, daß die Temperatur mit wachsender Entfernung von der Strahlungsquelle abnimmt, kommt Milne u. a. für den Spezialfall einer Atmosphäre von unendlicher Mächtigkeit, die nur durch ein Parallelstrahlbündel (Sonne) von senkrechter Inzidenz bestrahlt wird, zu dem Ergebnisse, daß die Temperatur in den tieferen Schichten dieser Atmosphäre einen Grenzwert annimmt, welcher höher ist als die Temperatur ihrer sonenseitigen Begrenzung. Erst bei genügend schiefer Inzidenz geht die Temperaturverteilung in Isothermie und schließlich in Temperaturabnahme mit der Tiefe über.

Wir wollen nun noch die Milneschen Überlegungen auf den Fall endlicher Mächtigkeit verallgemeinern, wobei wir auch die sowohl von Emden(3) als auch von Milne(11) ge-

machte verallgemeinernde Annahme berücksichtigen wollen, daß der Absorptionskoeffizient der Atmosphäre für die kurzwellige Sonnenstrahlung ein anderer sei als der für die langwellige, tieftemperierte Eigenstrahlung der Atmosphäre. Im übrigen soll die Absorption sowohl für die kurzwellige als auch für die langwellige Absorption für sich als grau vorausgesetzt werden. Emden denkt dabei hauptsächlich an die Rolle des Wasserdampfes in der Atmosphäre, dem der Hauptanteil des Absorptionskoeffizienten zuzuschreiben wäre. Außerdem wollen wir die Milneschen Betrachtungen noch dadurch verallgemeinern, daß wir die Erdstrahlung mit berücksichtigen.

Der Absorptionskoeffizient für die tieftemperierte Strahlung sei κ , der für die hochtemperierte $n\kappa$. Die Verhältniszahl n , welche im allgemeinen ein sehr kleiner Bruch sein wird, werde als für die ganze Atmosphäre konstant angenommen, während κ mit der Höhe variieren kann.

Wir wollen uns an die Milnesche Bezeichnungsweise anschließen. Wir zählen die optische Dicke τ von der äußeren

(sonnseitigen) Begrenzung der Atmosphäre: $\tau = \int_0^s \kappa ds$ (wenn s die Entfernung vom Außenrand der Atmosphäre bedeutet).

Ferner führen wir die Größe $M = \int_0^D \kappa ds$ ein, wobei D die Gesamtdicke der Atmosphäre sei. α soll jetzt die Zenitdistanz der Sonne bezeichnen. πS sei die Solarkonstante. Ferner bezeichnen wir die von der atmosphärischen Substanz allein herrührende, in irgendeiner schräg aufwärts gehenden Richtung orientierte Strahlungsintensität, bezogen auf dieselbe Flächeneinheit wie die Solarkonstante, mit I . Analog eine von der atmosphärischen Substanz allein herrührende, irgendwie schräg abwärts gerichtete Strahlungsintensität mit I' .

I ist eine Funktion des Winkels Θ , den die Strahlrichtung mit der aufwärts gerichteten Lotrechten einschließt; ebenso I' eine Funktion des Winkels Ψ , den die Strahlrichtung mit der abwärts gerichteten Lotrechten einschließt.

$$0 < \Theta < \frac{\pi}{2} \quad 0 < \Psi < \frac{\pi}{2}.$$

Außerdem sind I und I' natürlich Funktionen von τ .

Wir können nun die Schwarzschild'schen Überlegungen zur Aufstellung der Differentialgleichungen des Strahlungsproblems für die Gesamtintensitäten, die weiter oben ausführlich dargelegt wurden, hier in mehr ins Einzelne gehender Form für die Intensitäten einer bestimmten Strahlungsrichtung machen. Es sei T die in der Höhe τ herrschende Temperatur. Bezeichnen wir mit $B(\tau)$ die Strahlungsintensität eines schwarzen Körpers von dieser Temperatur T , so ist die Änderung der in einer Richtung Ψ gestrahlten Intensität I' beim Durchlaufen einer Schicht von der Dicke $d\tau$

$$dI' = B \frac{d\tau}{\cos \Psi} - I' \frac{d\tau}{\cos \Psi}$$

oder

$$(22) \quad \cos \Psi \frac{dI'}{d\tau} = B - I',$$

analog findet man

$$(23) \quad \cos \Theta \frac{dI}{d\tau} = I - B.$$

Diese Differentialgleichungen unterscheiden sich von den Schwarzschild'schen [Gl. (13)] dadurch, daß sie sich nicht auf Gesamtintensität und Absorptionsvermögen, sondern auf gerichtete Einzelintensität und Absorptionskoeffizienten beziehen. (Aus diesen Differentialgleichungen zusammen mit der Strahlungsbilanz des betrachteten speziellen Problems leitet Milne die zugehörige Integralgleichung dieses Problems ab. Ebenso erfolgte die erstmalige Ableitung einer Integralgleichung des Strahlungsgleichgewichtes durch Jackson(8) und die Ableitungen durch alle folgenden Autoren auf dem Umwege über diese Differentialgleichungen.)

Die Strahlungsbilanz eines Volumelementes an der Stelle τ schreibt sich, wenn wir gleich durch $2\pi x$ durchkurzen:

$$(24) \quad \left\{ \int_0^{\pi/2} I \sin \Theta d\Theta + \int_0^{\pi/2} I' \sin \Psi d\Psi + \sum(T) \int_0^{\pi/2} e^{-\frac{M-\tau}{\cos \Psi}} \sin \Psi d\Psi + \frac{1}{2} S n e^{-\frac{\tau n}{\cos \alpha}} = 2B. \right.$$

Aus (22) und (23) folgt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} \left[\int_0^{\pi/2} I \sin \Theta \cos \Theta d\Theta - \int_0^{\pi/2} I' \sin \Psi \cos \Psi d\Psi \right] \\ = \int_0^{\pi/2} I \sin \Theta d\Theta + \int_0^{\pi/2} I' \sin \Psi d\Psi - 2B = \end{aligned}$$

was wegen (24) weiter gleich ist

$$= \frac{1}{2} S n e^{-\frac{\tau n}{\cos \alpha}} - \Sigma(T_e) \cdot K_1(M - \tau).$$

Wenn wir noch die Funktion $K_2(z)$ definieren durch

$$K_2(z) = \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot e^{-\frac{z}{\cos \vartheta}} d\vartheta = \int_1^{\infty} \frac{e^{-zt}}{t^3} dt,$$

was, wie man sieht, zur Folge hat:

$$\frac{dK_2(z)}{dz} = -K_1(z),$$

so erhalten wir durch Integration

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\pi/2} I \sin \Theta \cos \Theta d\Theta - \int_0^{\pi/2} I' \sin \Psi \cos \Psi d\Psi \\ & = \frac{1}{2} S \cos \alpha \cdot e^{-\frac{\tau n}{\cos \alpha}} - \Sigma(T_e) \cdot K_2(M - \tau) + \frac{1}{2} F, \end{aligned} \right.$$

wenn wir die Integrationskonstante mit $F/2$ bezeichnen. Sie hat eine sehr einfache physikalische Bedeutung; sie ist der resultierende, nach aufwärts positiv gezählte Energiestrom, der ja in jeder Höhe derselbe sein muß, da im stationären Fall nirgends Energie entstehen oder verschwinden kann. Unsere Gleichung (25) unterscheidet sich u. a. von der bei Milne mit (19) bezeichneten Gleichung (abgesehen von dem neu hinzutretenden, von der Erde herrührenden Glied mit K_2) dadurch, daß bei Milne die Integrationskonstante F weggelassen ist, was bedeutet, daß der resultierende Flux verschwindet; was wieder im Milneschen Fall (Sonnenstrahlung allein) eine unendlich mächtige Atmosphäre bedeutet, auf welche die Gültigkeit der Milneschen Ergebnisse beschränkt ist. Wir wollen uns diese Beschränkung hier nicht auferlegen.

Wir wollen nun die Schuster-Emdensche Näherungsannahme machen, daß I unabhängig von Θ bzw. I' unabhängig

von Ψ sei. Dann erhalten wir durch Integration über die zugehörigen Halbraumwinkel:

$$(22a) \quad \frac{1}{2} \frac{dI}{d\tau} = I - B,$$

$$(23a) \quad \frac{1}{2} \frac{dI'}{d\tau} = B - I'.$$

Man sieht, daß dies wieder auf die Schwarzschildsche Differentialgleichung mit der schon weiter oben benützten Beziehung $a = 2\alpha$ bzw. hier $a = 2\kappa$ hinausläuft; letztere ist eben eine Folge der Annahme der Richtungsunabhängigkeit von I und I' .

Unter dieser Voraussetzung schreiben sich ferner (24) und (25) (letztere mit 2 durchmultipliziert):

$$(24a) \quad I + I' + \Sigma(T_e) K_1 (M - \tau) + \frac{1}{2} S n e^{-\frac{\tau n}{\cos \alpha}} = 2B$$

$$(25a) \quad I - I' + 2 \Sigma(T_e) K_2 (M - \tau) - S \cos \alpha \cdot e^{-\frac{\tau n}{\cos \alpha}} = F.$$

Ferner haben wir an der oberen bzw. unteren Grenze der Atmosphäre für die von der Atmosphäre selbst herrührende Strahlung die Grenzbedingungen

$$(26) \quad I'(0) = 0$$

$$(27) \quad I(M) = 0.$$

Es sind also I , I' und B Funktionen von τ . Uns interessiert die Abhängigkeit der Größe B von τ . (Sie entspricht der früher von uns mit S bezeichneten Größe, während sich das hier nach Milne eingeführte S auf die Sonne bezieht.) Die Funktion K_2 ist übrigens auch in der Arbeit von Gold (6) unter der Bezeichnung H_3 tabuliert. Die Ausrechnung ergibt:

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} B &= F \cdot \left(\tau + \frac{1}{2} \right) \\ &- S \left[e^{-\frac{\tau n}{\cos \alpha}} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{n} - \frac{n}{4} \right) - \left(\frac{\cos^2 \alpha}{n} + \frac{\cos \alpha}{2} \right) \right] \\ &- \Sigma(T_e) [2K_3 (M - \tau) - 2K_3 (M) - \frac{1}{2} K_1 (M - \tau) + K_2 (M)] \end{aligned} \right.$$

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} F &= \frac{1}{M+1} \left\{ S \left[e^{-\frac{Mn}{\cos \alpha}} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{n} - \frac{\cos \alpha}{2} \right) - \left(\frac{\cos^2 \alpha}{n} + \frac{\cos \alpha}{2} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \Sigma(T_e) \left[\frac{7}{6} - 2K_3 (M) + K_2 (M) \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Die dabei auftretenden Funktionen

$$K_n(z) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-zt}}{t^{n+1}} dt$$

haben die Eigenschaft

$$\frac{dK_n(z)}{dz} = -K_{n-1}(z),$$

ferner ist $K_n(0) = \frac{1}{n}$.

Wie man sieht, wird für $M = 0$ der resultierende Energiestrom F

$$(30) \quad F = -S + \Sigma(T_e),$$

wie es sein muß. Er verschwindet hingegen für $M = \infty$ (Milnescher Fall). In dem von Milne behandelten Spezialfall, der ja die Sonnenstrahlung allein behandelt ($\Sigma(T_e) = 0$), erhalten wir also:

$$(31) \quad B = S \left[\frac{\cos^2 \alpha}{n} + \frac{\cos \alpha}{2} - e^{-\frac{\pi n}{\cos \alpha}} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{n} - \frac{n}{4} \right) \right].$$

Man sieht, daß dann

für $\cos \alpha > \frac{n}{2}$ die Temperatur mit der Tiefe zunimmt,

für $\cos \alpha = \frac{n}{2}$ Isothermie herrscht,

für $\cos \alpha < \frac{n}{2}$ die Temperatur mit der Tiefe abnimmt.

Zur Herleitung dieses Resultats ist noch folgendes zu bemerken:

Wir haben die Schustersche Näherungsannahme der Richtungsunabhängigkeit der Intensitäten bloß für die Eigenstrahlung der Atmosphäre benützt, die Erdstrahlung hingegen exakt in Rechnung gezogen. Lassen wir diese Rücksicht fallen und betrachten auch die von der Erde herrührende Strahlung überall als richtungsunabhängig, so erhalten wir eine weitere Vereinfachung unseres Resultats. Die von der Sonnenstrahlung herrührenden Terme unserer Rechnung werden durch diese Annahme nicht weiter tangiert und wir können einfach so zum Ziele kommen, daß wir statt der Grenzbedingung (27) (aufwärts gerichtete Eigenstrahlung an der unteren Begrenzung gleich Null) eine modifizierte Grenzbedingung mit einer fingierten,

nach oben gerichteten Eigenstrahlung, welche äquivalent der Erdstrahlung ist, einführen und dafür die Terme mit $\Sigma(T)$ in unseren bisherigen Ableitungen streichen. Die modifizierte Grenzbedingung lautet:

$$(27a) \quad I(M) = \Sigma(T).$$

(Dafür sind, wie gesagt, die Terme, in denen bisher das $\Sigma(T)$ vorkam, wegzulassen.) Man erhält dann

$$(29a) \quad \left\{ \begin{aligned} F &= \frac{1}{M+1} \\ &\cdot \left\{ \Sigma(T) + S \left[e^{-\frac{Mn}{\cos \alpha}} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{n} - \frac{\cos \alpha}{2} \right) - \left(\frac{\cos^2 \alpha}{n} + \frac{\cos \alpha}{2} \right) \right] \right\} \end{aligned} \right.$$

$$(28a) \quad \left\{ \begin{aligned} B &= F \cdot \left(\tau + \frac{1}{2} \right) \\ &+ S \left[\left(\frac{\cos^2 \alpha}{n} + \frac{\cos \alpha}{2} \right) - e^{-\frac{\tau n}{\cos \alpha}} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{n} - \frac{n}{4} \right) \right], \end{aligned} \right.$$

das vereinfachte Ergebnis. Zur Probe werde der Fall $S=0$ (Nacht) angenommen; dann ergibt (28a) und (29a)

$$(32) \quad \frac{B}{\Sigma(T)} = \frac{\tau + \frac{1}{2}}{1 + M}.$$

Erinnern wir uns daran, daß wir bei unserer früheren Ableitung die optische Masse von unten nach oben zählten; also unser damaliges z steht mit unserem jetzigen τ in der Beziehung $\tau = M - z$; dann erhalten wir

$$(32a) \quad \frac{B}{\Sigma} = \frac{\frac{1}{2} + M - z}{1 + M} = \frac{1 + 2M - 2z}{2 + 2M},$$

also genau die früher erhaltene Beziehung (20), welche wir durch die Integralgleichung an einem speziellen Beispiel ($M=1$) nachgeprüft haben.

Wir führen noch statt der Solarkonstanten πS die effektive Sonnentemperatur T_s ein, zwischen welchen Werten die Beziehung besteht

$$(33) \quad \pi S = a T_s^4 \Omega,$$

wobei

$$(34) \quad a = \frac{\sigma}{\pi},$$

wenn σ die Stefansche Konstante ist und Ω der räumliche Gesichtswinkel, unter dem die Sonne von der Erde gesehen wird.

$$\Omega = 6,73 \cdot 10^{-5}.$$

Dividieren wir unsere Gleichungen (28a), (29a) noch durch die Strahlungskonstante a durch, so erhalten wir, wenn wir das Absorptionsvermögen der Erde mit ε und die wahre Erdtemperatur mit T_e bezeichnen:

$$(29b) \left\{ \begin{aligned} F &= \frac{1}{M+1} \\ &\cdot \left\{ \varepsilon T_e^4 - \frac{\Omega}{\pi} T_s^4 \left[\frac{\cos^2 \alpha}{n} + \frac{\cos \alpha}{2} - e^{-\frac{Mn}{\cos \alpha}} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{n} - \frac{\cos \alpha}{2} \right) \right] \right\} \end{aligned} \right\}$$

$$(28b) \left\{ \begin{aligned} T_{(r)} &= F \cdot \left(\tau + \frac{1}{2} \right) \\ &+ \frac{\Omega}{\pi} T_s^4 \left[\frac{\cos^2 \alpha}{n} + \frac{\cos \alpha}{2} - e^{-\frac{\tau n}{\cos \alpha}} \left(\frac{\cos^2 \alpha}{2} - \frac{n}{4} \right) \right]. \end{aligned} \right\}$$

Daß bei ausgesucht extremen Annahmen (starke selektive Ultrarotabsorption, Nacht) die Temperatur des festen Stickstoffes erreicht werden könnte, haben wir bereits gesehen. Wir wollen nun noch zum Abschluß ein numerisches Beispiel geben, welches für Polargegenden bei Tag der Größenordnung nach den Verhältnissen ungefähr entsprechen dürfte.

$$\left. \begin{aligned} T_e &= 270 \\ \varepsilon &= 0,5 \end{aligned} \right\} \text{ Polargebiet, Schnee,}$$

$$T_s = 5730$$

$$\left. \begin{aligned} M &= 2,3 \\ n &= 0,435 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{entspricht der Emdenschen Annahme,} \\ &\text{daß die Atmosphäre 90 Proz. der Erd-} \\ &\text{strahlung und 10 Proz. der Sonnen-} \\ &\text{strahlung absorbiert,} \end{aligned}$$

$$\cos \alpha = 0,1735 \quad \text{entspricht einem Sonnenstande von } 10^\circ \text{ über dem Horizont,}$$

$$\Omega = 6,73 \cdot 10^{-5}.$$

Um die Stelle des Temperaturminimums zu finden, haben wir den Differentialquotienten

$$\frac{dT}{d\tau} = F + \frac{\Omega}{\pi} T_s^4 \left(\cos \alpha - \frac{n^2}{4 \cos \alpha} \right) e^{-\frac{\tau n}{\cos \alpha}} = 0$$

gleich Null zu setzen.

Wir finden

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} F &= 1,4 \cdot 10^8, \\ e^{-\frac{n \tau_{\min}}{\cos \alpha}} &= 0,0594 \\ T_s &= 23,3 \cdot 10^3 \\ T &= 2,2 \cdot 10^2 = 220^\circ K. \end{aligned} \right. \quad \tau_{\min} = 1,12,$$

Wir erhalten also $T = 220^{\circ} K$ als niedrigste Temperatur unter diesen Verhältnissen. Bei all diesen Überlegungen war nicht in Betracht gezogen, daß das Reflexionsvermögen der Atmosphäre (Albedo), das zum großen Teile in tieferen Wolken-schichten liegen kann, zu einer Rückstrahlung der hochtempe-rierten Sonnenstrahlen Anlaß gibt; es sollte hier nur ein Rechenbeispiel mit vereinfachten Annahmen gegeben werden. Diese Rückstrahlung würde die berechnete Temperatur noch weiter erhöhen. Mit halbwegs plausibeln Annahmen, die den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, gelangt man also bei weitem nicht zur Temperatur des festen Stickstoffes.

Hrn. Professor Thirring danke ich bestens für die An-regung und Förderung dieser Arbeit.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität,
April 1927.

Literatur

- 1) R. d'E. Atkinson, Proc. Roy. Soc. 106. S. 429—440. 1924.
- 2) Discussion on the upper Atmosphere, Proc. Roy. Soc., Mai 1926.
- 3) R. Emden, Ber. d. bayr. A. d. W. S. 55. 1913.
- 4) Ch. Fabry, Astrophys. Journ. 45. S. 269. 1917.
- 5) Ch. Fabry, Proc. Roy. Soc. 39. S. 1. 1926.
- 6) E. Gold, Proc. Roy. Soc. 82. S. 43. 1909.
- 7) W. J. Humphreys, Astrophys. Journ. 29. S. 14. 1909.
- 8) Jackson, Bull. Am. Soc. Math. 16. S. 473. 1900.
- 9) L. V. King, Phil. Trans. A 212. S. 375. 1913.
- 10) F. A. Lindemann, G. M. B. Dobson, Proc. Roy. Soc. 102. S. 411—436. 1922.
- 11) E. A. Milne, Phil. Mag. 44. S. 872. 1922.
- 12) E. A. Milne, Monthly Notices of the Roy. Astr. Soc. 81. S. 361. 1922.
- 13) J. H. Poynting, Phil. Mag. 14. S. 749. 1907.
- 14) A. Schuster, Phil. Mag. 5. S. 243. 1903.
- 15) A. Schuster, Astroph. Journ. 21. S. 1. 1905.
- 16) K. Schwarzschild, Gött. Nachr. 1906, S. 41.
- 17) K. Schwarzschild, Berl. Ber. S. 1183. 1914.
- 18) L. Vegard, Marx' Handb. d. Radiol. 6. S. 505.

(Eingegangen 27. April 1927.)

4. *Das Hitzdrahtmanometer; von Martin Knudsen*

Bei einer früheren Gelegenheit¹⁾ habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß man in dem Hitzdrahtmanometer einen vorzüglichen Apparat besitzt zur Messung von Gasdruck von der Größenordnung $\frac{1}{10}$ mm Quecksilberdruck. Da dieses Manometer in Wirklichkeit empfindlicher ist als alle anderen, die man zur Messung kleiner Druckänderungen im Druckgebiet 10 bis $\frac{1}{100}$ mm Quecksilberdruck verwendet, werde ich hier eine kurze Beschreibung seiner Herstellung und Anwendung geben.

Die Enden eines Stück Wollastondrahtes von 3—4 cm Länge und 2—3 Mikron Platindicke werden mittels Silberlötung an 0,2 mm dicke und 2 cm lange Platindrähte befestigt. Die Platindrähte und die Lötstellen taucht man in eine Lösung von Schellack in Alkohol, wonach das Silber in verdünnter Salpetersäure von dem Wollastonsfaden weggeätzt wird. Nachdem man den Lack durch Eintauchen in Alkohol entfernt und den Draht in Schwefelsäure und destilliertem Wasser gereinigt hat, wird der Draht in ein kleines, spulenförmiges Glasrohr gesetzt, in dessen Enden die Platindrähte eingeschmolzen werden. Bei diesem Einschmelzen muß man dafür sorgen, daß der Wollastonsfaden nicht gespannt wird. Hält man das Rohr horizontal, muß der Wollastonsfaden in einem Bogen hängen, dessen unterer Teil etwa 2 mm niedriger ist als die Lötstellen. An die Platindrähte lötet man Kupferdrähte, wonach das Manometer in einen Glasmantel eingesetzt wird, wie Fig. 1 in halber Größe zeigt. Bei *a* wird das Manometerrohr mit dem Glasmantel durch ein Stück Kautschuk-schlauch verbunden, worauf der Glasmantel mit reinem Vaselinöl gefüllt wird. Bei *b* wird das Manometer an den Apparat an-

1) Martin Knudsen, Ann. d. Phys. 35. S. 389. 1911.

geschmolzen, in dem der Druck gemessen werden soll. Der Glasmantel wird bis *c* hinauf in einem versilberten Vakuumgefäß angebracht, das mit geschabtem, aus destilliertem Wasser hergestellten Eis gefüllt wird. Nur die Temperatur des Eises

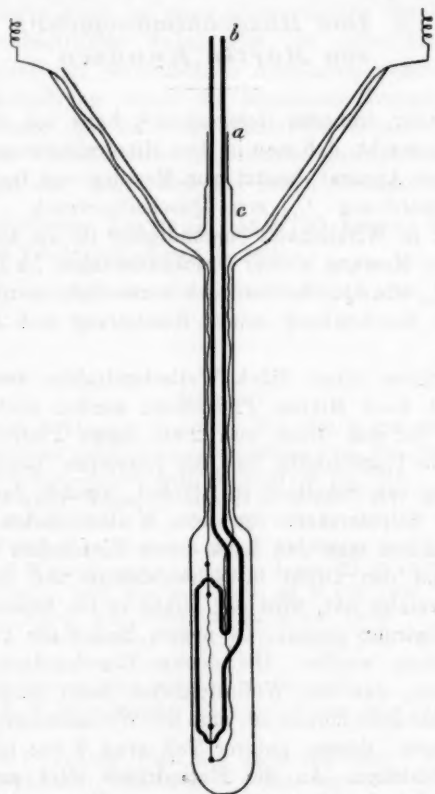


Fig. 1

hat sich als genügend konstant erwiesen, wenn man das Hitzdrahtmanometer voll ausnützen will.

Das Prinzip der Druckmessung besteht darin, daß man einen elektrischen Strom durch den Wollastonfaden (Manometerfaden) schickt und darauf die Stromstärke vergrößert, bis

der Widerstand des Manometerfadens einen ganz bestimmten Wert r erreicht hat. In dem Falle hat auch die mittlere Temperatur des Manometerfadens T einen ganz bestimmten Wert, und man braucht nur die Stromstärke i zu messen, um ri^2 zu bestimmen, das sich innerhalb eines beträchtlichen Druckgebietes linear mit dem Drucke ändert.

Zur Ausführung dieser Messungen wurde der Manometerfaden als die eine Seite einer Widerstandmeßbrücke (Fig. 2) eingeschaltet. Von den drei anderen Seiten der Brücke waren die beiden Normalwiderstände von je 1000 Ohm. Die dritte war ein Stöpselwiderstand, veränderlich mit $\frac{1}{10}$ Ohm, dem man den jeweilig für den Manometerfaden erwünschten Widerstand

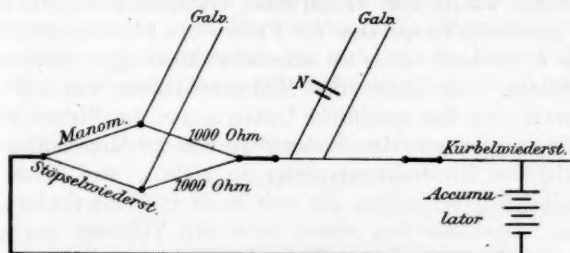


Fig. 2

gab. Die Meßbrücke wurde in ein Bad von Vaselineöl gesetzt, möglichst nahe am Hitzdrahtmanometer. Den Strom lieferte eine Akkumulatorbatterie von 3 Zellen, die recht groß und gut wärmeisoliert waren. Die Stromstärke wurde mit einem Kurbelwiderstand (etwa 20000 Ohm) variiert, der Variationen von $\frac{1}{10}$ Ohm gestattete. Ist feinere Regulierung notwendig, wird ein Nebenschluß benutzt.

Zur Messung der Stromstärke im Hauptkreislaufe und damit im Manometerfaden benutzt man einen Kompensationsapparat, der nach dem Rapsschen Prinzip gebaut sein soll, da bei diesem keine Auswechslung von Widerständen bei der Einstellung stattfindet. Dem Umstand, daß dieser Apparatypus prinzipiell nur die Bestimmung von 4 Ziffern des Widerstandes zwischen den Kontaktstellen des Galvanometerausschlags zuläßt, wird durch die Benutzung der Galvanometerausschläge für Interpolation abgeholfen. (Falls der Apparat eine Kurbel

hat, die Zehntel Ohm gibt, darf diese nicht verwendet werden, da der Widerstand im Hauptkreislauf dadurch geändert wird).

In den Galvanometerkreislauf des Kompensationsapparates ist ein Normalelement *N* eingeschaltet, das, auch wenn man ein Westonelement benutzt, auf konstanter Temperatur in einem Vaselineölbade zu halten ist. Die beiden Galvanometer der Meßbrücke und des Kompensationsapparates können Rahmengalvanometer mit objektiver Spiegelablesung und veränderlichem Nebenschluß sein.

Für den Manometerfaden, mit dem die im folgenden erwähnten Messungen ausgeführt wurden, fand man den Widerstand 746,9 Ohm bei 0° und 877,6 Ohm bei 49,6°. Für die Messungen wählte man darauf einen Widerstand von 900 Ohm, einer mittleren Temperatur des Fadens von 57,8° entsprechend. Dieser Widerstand wurde bei sämtlichen Messungen unverändert beibehalten. Die Länge des Manometerfadens war 3,60 cm, und setzt man das spezifische Leitvermögen des Platins gleich $9,1 \cdot 10^4$, ergibt das eine Fadendicke von 2,6 Mikromillimeter.

Um das Hitzdrahtmanometer zu eichen, war dieses mit 2 Glasgefäßen verbunden, die sich beide in Wasserbädern befanden. Das eine von diesen hatte ein Volumen von etwa 1200 cm³, das andere, das Eichgefäß, hatte ein Volumen von etwa 9 cm³ zwischen 2 Strichmarken und konnte mit Quecksilber gefüllt und entleert werden. Dadurch kann man eine Druckänderung hervorrufen, deren Größe durch den Anfangsdruck im Apparat, dessen ganzes Volumen und das Volumen des Eichgefäßes berechnet wird.

Bei der Ausführung der folgenden Reihe von Messungen wurde der ganze Apparat erst luftleer gepumpt. Am Kurbelwiderstand wurde die Stromstärke vergrößert, bis das Brückengalvanometer bei größter Empfindlichkeit stromfrei war. Darauf wurde am Kompensationsapparat eingestellt, bis dieser so weit wie möglich stromfrei war, und der Widerstand des Kompensationsapparates nun abgelesen.

Darauf wurde Wasserstoff zugeführt, dessen Druck durch ein Pipettensystem bestimmt wurde. Mittels eines Quecksilbermanometers mißt man den Wasserstoffdruck in einem kleinen Glasgefäß, wonach man dieses Gefäß vom Quecksilbermanometer absperrt und den Wasserstoff sich über ein größeres, luftleeres

Gefäß ausbreiten läßt. Von diesem Gefäß wird wieder ein kleines Volumen Wasserstoff abgesperrt, das man sich über das Hitzdrahtmanometer und die damit verbundenen Gefäße ausbreiten läßt. Aus den bekannten Volumina und dem gemessenen Anfangsdruck ergab sich der Druck 427,0 Bar im Apparat.

Dem Kompensationsapparat, dessen Gesamtwiderstand 11000 Ohm war, wurde ein Widerstand von 400 Ohm parallel geschaltet, um eine große Ablesung zu erhalten, damit der Apparat voll ausgenützt wird. Am Kurbelwiderstand wird die Stromstärke gesteigert, bis das Brückengalvanometer stromfrei ist, und danach wird der Kompensationsapparat eingestellt. Das Eichgefäß wird mit Quecksilber gefüllt und neue Einstellungen werden am Kurbelwiderstand vorgenommen usw. Eine Reihe von Messungen, bei welchen das Eichgefäß umschichtig mit Quecksilber gefüllt und geleert war, ergab folgende Tabelle:

	Kompensationsablesungen					Mittlerer Wert
Eichgefäß mit Hg gefüllt .	9689,66	9689,78	9690,05	9690,19	9690,37	9690,01
Eichgefäß leer, ohne Hg . .	9722,20	9722,33	9722,52	9722,72	9722,82	9722,52
Differenz . .	82,54	82,55	82,47	82,53	82,45	82,51 ± 0,045

Das abgesperrte Wasserstoffvolumen, dessen Druck bei Füllung des Eichgefäßes mit Quecksilber vergrößert wurde, war 1221,22 cm³ bei 20°, während das Eichgefäß 8,8746 cm³ faßte. Der Druckzuwachs belief sich also auf $\frac{427,0 \cdot 8,8746}{1212,845}$ Bar = 3,126 Bar. Aus der Tabelle ersieht man, daß der mittlere Fehler bei Messung der Druckdifferenz 3,126 Bar nur 0,0043 Bar ausmacht, was etwa $\frac{1}{100000}$ des Druckes ist, bei welchem die Messung stattfand.

Betrachtet man die Tabelle der Kompensationsablesungen selbst, wird man bemerken, daß die Zahlen mit der Zeit wachsen, was besagt, daß der Druck abnimmt. Das liegt vermutlich an einer langsamen Kondensation oder Adsorption in ein Seitenrohr, das mit flüssiger Luft umgeben war.

Falls irgendein Anlaß vorhanden ist, die Empfindlichkeit über die hier erreichte hinaus zu steigern, kann das leicht geschehen, jedoch ist zu bemerken, daß selbst kleine Temperaturveränderungen der in der Luft frei liegenden Verbindungsrohren großen Einfluß auf den Druck im Manometer haben. Das kann aus folgendem Versuche ersehen werden. Erwärmt man ein enges Stück Rohr durch Berühren mit dem Finger, erhält man an den Galvanometern einen Ausschlag, und ein Ausschlag nach der entgegengesetzten Seite wird durch eine ganz entsprechende lokale Abkühlung verursacht. Diese Druckveränderungen gehen vermutlich auf Adsorptionsphänomene und darauf folgende Pumpwirkungen im Innern der Röhre zurück.

Hier soll auf einige Schwierigkeiten aufmerksam gemacht werden, welche die Benutzung des Hitzdrahtmanometers dargeboten hat. So hat sich gezeigt, daß der Widerstand des Manometerfadens gegen Veränderungen des Magnetfeldes recht empfindlich ist. Bringt man beispielsweise einen kleinen Magneten in 1 m Entfernung vom Faden, bewirkt das einen Ausschlag an den Galvanometern, der sich hält, solange die Stellung des Magneten unverändert bleibt. Außerdem muß man den Manometerfaden möglichst vor Wärmeentwicklung durch Induktionsströme in ihm schützen. Daher ist es von Bedeutung, daß die Leitungen des Hauptkreislaufs soweit möglich verflochten und so kurz wie möglich sind. Es hat sich beispielsweise als nötig herausgestellt, die Batterie aus dem eigentlichen Akkumulatorenraum in das Zimmer zu bringen, in dem die Messungen stattfanden. Schließlich muß man natürlich verhindern, daß unregelmäßige Strahlungswärme an den Manometerfaden gelangt; dazu genügt es jedoch, wenn man, wie erwähnt, ein Eisbad in einem versilberten Vakuumgefäß benutzt.

(Eingegangen 11. April 1927)

5. *Dielektrische Untersuchungen an der anisotropen Schmelze des para-Azoxyanisols*¹⁾; *von W. Kast*

(I. Teil der Freiburger Habilitationsschrift.)

Bringt man einen mit anisotrop-flüssigem p-Azoxyanisol gefüllten Plattenkondensator so in ein magnetisches Feld, daß die Kraftlinien parallel zur Plattennormalen verlaufen, dann wird seine Kapazität kleiner, und zwar nimmt diese Verkleinerung mit der Feldstärke zunächst schnell und dann immer langsamer zu, um schließlich einem Sättigungswerte zuzustreben.²⁾ Diese Beobachtung ist leicht zu verstehen, wenn man annimmt, daß die Teilchen der Schmelze auch dielektrisch anisotrop sind, und speziell die Achse, die parallel zum Magnetfeld orientiert wird, eine Richtung rotatorischer Symmetrie und zugleich kleinster Dielektrizitätskonstanten (DK.) ist.

Die Eigentümlichkeit der anisotropen Schmelzen von der Art des p-Azoxyanisols, ihre Teilchen in einem Magnetfeld zu orientieren, ist schon aus den Untersuchungen Lehmanns³⁾ bekannt, aber auch später wiederholt untersucht worden. So erkannte Bose⁴⁾, daß schon auffallend kleine magnetische Felder genügen, eine merklich vollständige Orientierung der anisotropen Schmelzen herbeizuführen, während Mauguin⁵⁾ zeigen konnte, daß eine zwischen sorgfältig gereinigten Glasplatten befindliche anisotrop-flüssige Schicht einer Kristallplatte mit wechselnder Orientierung gegen die optische Achse äquivalent ist je nach der Richtung des magnetischen Feldes und je nachdem, ob die Substanz an den begrenzenden Glas-

1) W. Kast, Ztschr. f. Phys. 42. S. 81. 1927. (Vorläufige Mitteilung.)

2) W. Kast, Ann. d. Phys. 73. S. 145. 1924. (Messungen I): M. Jezewski, ebenda 75. S. 108. 1924.

3) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904.

4) P. Bose, Phys. Ztschr. 12. S. 60. 1911.

5) Ch. Mauguin, Compt. rend. 152. S. 1680. 1911.

platten adhärirt oder nicht. Für die folgenden Betrachtungen wird gerade die Leichtigkeit der magnetischen Orientierung und die eigenartige Adhäsion bzw. Selbstaufrichtung (Homöotropie) der Teilchen, die auch sonst von Mauguin¹⁾ vielfach untersucht worden ist, von Bedeutung sein.

Nach der Feststellung der dielektrischen Anisotropie der Teilchen dieser anisotropen Schmelzen sind die Untersuchungen der Änderung, die die DK. der Schmelzen beim Anlegen eines magnetischen Feldes erfährt, nun geeignet, den magnetischen Richtungsvorgang quantitativ zu verfolgen und Kenntnis zu geben von den Kraftwirkungen der Teilchen der Schmelzen sowohl untereinander als auch mit den Begrenzungsflächen.

Betrachtet man die damals (Messungen I) gefundenen Kurven, die die beobachtete Kapazitätsänderung bzw. DK.-Änderung ($\Delta \epsilon$) in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke H darstellen, so sieht man, daß die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Kurven eine Schar bilden, für die die Gesetzmäßigkeit gilt:

$$(1) \quad \Delta \epsilon = C \cdot f(H),$$

wobei C eine Temperaturfunktion und $f(H)$ eine Funktion nur des magnetischen Feldes ist. Ornstein²⁾ wies im Anschluß an die Veröffentlichung der Messungen I auf diese Gesetzmäßigkeit hin und konnte zugleich dieser Formel eine theoretische Deutung geben. Sowohl wenn man annimmt, daß die Anisotropie den einzelnen Molekülen zukommt, als auch wenn man sich die Schmelze als ein Aggregat von anisotropen Elementarteilchen denkt, die aus vielen Molekülen (kristallähnlich) aufgebaut sind, ergibt sich für den durch die Wärmebewegung bedingten ungeordneten Zustand die DK. der Schmelze zu

$$(2) \quad \epsilon_0 = \frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}{3},$$

wobei ϵ_1 die DK. in der Richtung bedeutet, die parallel zum Magnetfeld orientiert wird, und ϵ_2 der Wert der DK. in jeder darauf senkrechten Richtung ist. Die Änderung, die beim

1) Ch. Mauguin, *Compt. rend.* 151. S. 886. 1910; 154. S. 1359. 1912; 156. S. 1246. 1912.

2) L. S. Ornstein, *Ann. d. Phys.* 74. S. 445. 1924.

Anlegen eines magnetischen Feldes der Stärke H eintritt, berechnet sich dann zu:

$$(3) \quad \Delta \epsilon = \frac{2}{3} (\epsilon_1 - \epsilon_2) \left\{ 1 - \frac{3}{b} \operatorname{ctg} b + \frac{3}{b^2} \right\}.$$

Dabei ist b eine Abkürzung für $\frac{\mu H}{k T}$, μ das magnetische der Teilchen bzw. Moleküle, T die absolute Temperatur und k die Boltzmannsche Konstante. Der erste Teil stellt die Temperaturfunktion dar, die geschweifte Klammer ist eine Funktion des magnetischen Feldes und von der Temperatur praktisch unabhängig, da die anisotrop-flüssige Phase nur in einem sehr kleinen Temperaturbereich existiert, beim p-Azoxyanisol z. B. nur zwischen den absoluten Temperaturen 399 und 417°. Der so berechnete Verlauf von $\Delta \epsilon$ stimmt mit dem gemessenen sehr gut überein. Für das magnetische Moment des p-Azoxyanisols ergibt sich der Wert:

$$(4) \quad \mu_I = 9,43 \cdot 10^{-17},$$

das sind rund 10^4 Bohrsche Magnetonen.

Dieser große Wert des magnetischen Momentes entscheidet nun zwischen den beiden oben formulierten Ansichten. Wenn die Moleküle der anisotropen Schmelzen wie die einer amorphen Flüssigkeit untereinander völlig zusammenhangslos wären, dann könnte die Zahl der Magnetonen nur von der Größenordnung der Zahl der Valenzelektronen im Molekül sein. Die Größe des magnetischen Momentes muß daher so gedeutet werden, daß die anisotropen Schmelzen Aggregate anisotroper Elemente sind, die aus je etwa 10^4 Molekülen aufgebaut sind. Dieses Ergebnis steht in bester Übereinstimmung mit Messungen der Lichtzerstreuung in „Flüssigen Kristallen“ von Frl. Riwlin.¹⁾ Die dort beobachtete Abhängigkeit der Extinktion von der Wellenlänge des Lichtes und der Dicke des Präparates wird nämlich restlos erklärt, wenn man annimmt, daß die anisotropen Schmelzen Aggregate doppelbrechender Gebiete sind. Die Untersuchungen ergeben eine quantitative Übereinstimmung der gemessenen Doppelbrechungs- und Extinktionswerte mit den von Ornstein und Zernike²⁾ für ein Medium berechneten,

1) R. Riwlin, Dissertation Utrecht 1923.

2) Ornstein u. Zernike, Proc. Kon. Acad. v. Wet., Amsterdam 21. S. 115. 1917.

in dem zufällige Gradienten des Brechungsexponenten bestehen. Diese Feststellung optisch und dielektrisch anisotroper Elemente in den anisotropen Schmelzen kommt der Vorstellung nahe, die Bose¹⁾ in seiner Schwarmtheorie entwickelt hat. Danach entstehen durch die gegenseitige Einwirkung der langgestreckten Moleküle innerlich gerichtete Gebiete, deren Orientierung nach dem Zufall wechselt, und die mehr oder weniger ineinander übergehen. Diese Entstehung der Elemente bedingt aber ihr Kleinerwerden mit steigender Temperatur, so daß der Schwarmtheorie durch den diskontinuierlichen Übergang zur isotropen Schmelze große Schwierigkeiten entstehen. Da führen nun die dielektrischen Messungen weiter. Aus der Temperaturunabhängigkeit der Funktion $f(H)$ folgt, daß die Größe der Teilchen durch das ganze Existenzgebiet der anisotropen Schmelze hindurch dieselbe bleibt. Nur die Anisotropie der Teilchen wird mit Annäherung an den Klärpunkt kleiner. Demnach muß man wohl annehmen, daß die Moleküle sich nicht nur ihrer langgestreckten Form wegen in solchen Elementen zusammenfinden, sondern daß die Kräfte, die ein solches Teilchen bilden und zusammenhalten, den in den festen Kristallen wirkenden ähnlich sind.

Ausführliche Untersuchungen Vorländers²⁾ zeigen, daß die Verbindungen, die eine anisotrop-flüssige Phase aufweisen, stets lange und gestreckte Moleküle haben. Außer dieser Gestalt folgt zwangsläufig eine parallele Anordnung der Moleküle in den Elementen der Schmelzen, wie Bose sie ja auch angenommen hat. Weiter geht aber aus dem gesamten optischen Beobachtungsmaterial hervor, daß darüber hinaus keinerlei regelmäßige Anordnung der Moleküle besteht. Immerhin besteht aber doch jedenfalls eine Molekülstruktur im Gegensatz zur amorphen Phase, wenn auch andererseits von der dreifach-periodischen Struktur der kristallinen Phase keine Rede sein kann. Friedel³⁾ schlägt daher vor, diese Phase „mesomorph“ zu nennen. Weiter prägt er die Bezeichnung „nematische Form“ für die hier betrachteten Schmelzen von der Art des

1) P. Bose, Phys. Ztschr. 9. S. 708. 1908.

2) D. Vorländer, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten. Leipzig 1924.

3) M. G. Friedel, Ann. de phys. 58. S. 273. 1922.

p-Azoxyanisols wegen der dunklen Fäden, die man in dickeren Präparaten dieser Art beobachtet, und die er als Linien feststellt, zu denen die Elemente der Schmelzen strahlenförmig oder umhüllend geordnet sind. Im Gegensatz dazu steht die zähere „smektische Form“, bei der die Moleküle über eine bloße parallele Lage hinaus noch wenigstens in einer Dimension regelmäßig angeordnet sind, so daß ihre Enden gleichmäßig liegen. Lehmann¹⁾ hat übrigens beide Formen auch schon unterschieden durch die Bezeichnungen „flüssige“ und „fließende“ Kristalle. Die zweite Form interessiert hier aber nicht, da sie nicht auf ein magnetisches Feld reagiert. Friedel kann übrigens weiter noch nachweisen, daß es nur diese beiden Formen mesomorpher Materie gibt, daß bei einer Substanz, die beide Formen aufweist, die smektische stets bei tieferen, die nematische stets bei höheren Temperaturen existiert, und daß beide voneinander ebenso scharf und diskontinuierlich getrennt sind, wie der mesomorphe Zustand überhaupt von dem kristallinen einerseits und dem amorphen andererseits.

Über den Zusammenhang der Elemente der — wie wir jetzt sagen wollen — nematischen Schmelzen mit den festen Kristallen machte Lehmann²⁾ schon sehr bald folgende interessante Beobachtung: Läßt man z. B. p-Azoxyanisol zwischen zwei Glasplatten auskristallisieren, so sind die festen Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop als homogene hellere oder dunklere Flächen mit deutlichen Trennungslinien erkennbar. Beim Übergang in den nematischen Zustand bleibt nun diese Musterung vollständig erhalten, d. h. die Elemente der nematischen Schmelze bleiben in dem Bereiche eines früheren festen Kristalles geordnet. Vielleicht gestattet die aus dem magnetischen Moment folgende Zahl der Moleküle eines solchen Elementes sogar diesen Zusammenhang noch enger zu fassen. Röntgenuntersuchungen³⁾ haben zu der Annahme einer sog. Mosaikstruktur der Kristalle geführt, d. h. ein noch so gut ausgebildeter kann nicht in seiner ganzen Ausdehnung durch eine bloße sehr häufige Parallelverschiebung der Elementarzelle beschrieben werden; er besteht vielmehr aus sehr vielen

1) O. Lehmann, a. a. O.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. 41. S. 525. 1890.

3) H. Mark, Naturwissenschaften 13. S. 1042. 1925.

kleinen, aus etwa 10^4 bis 10^5 Molekülen aufgebauten Kriställchen oder Gitterblöcken, und nur in diesen kleinen Bereichen gilt die translatorische Identität streng. Man darf also vielleicht annehmen, daß die Moleküle, die einen solchen Gitterblock bilden, also im festen Zustand bereits durch eine gewisse Zusammengehörigkeit ausgezeichnet sind, wenn die Existenzbedingungen der nematischen Schmelzen gegeben sind, nach dem Zusammenbrechen des Kristallgitters am Schmelzpunkt noch in paralleler Lage vereinigt bleiben, bis bei einer zweiten kritischen Temperatur, dem Klärpunkt, auch dieser Zusammenhang diskontinuierlich gelöst wird. Dann haben natürlich alle Schwärme, die aus den Gitterblöcken eines und desselben Kristalles entstanden sind, nahezu parallele Lage, so daß das Gebiet des ehemaligen festen Kristalles auch im nematischen Zustande homogen erscheinen muß, solange die Wärmebewegung diese Anordnung der Schwärme nicht zerstört. Das scheint bei dem erwähnten Versuche durch die Adhäsion der Schmelze an den Glasplatten vermieden zu sein.

Auf diese Möglichkeit wird in einer anderen Arbeit, die Röntgenuntersuchungen an der nematischen und der festen Phase des p-Azoxyanisols zum Gegenstand, noch näher einzugehen sein. Schon aus diesen Betrachtungen erhellt aber jedenfalls die große Bedeutung der Ornsteinschen Theorie und insbesondere des daraus folgenden Wertes des magnetischen Momentes der nematischen Schmelzen. Es erschien deshalb notwendig, diese Theorie an weiterem experimentellen Material zu prüfen, vor allem bezüglich der Zulässigkeit der Annahme der völligen Unordnung der Teilchen der Schmelze, also der Vernachlässigung der aus mannigfachen optischen Untersuchungen bekannten Adhäsion an den begrenzenden Oberflächen. Es ist jedoch klar, daß die Vernachlässigung solcher die magnetische Orientierung erschwerender Kräfte nur den Erfolg haben kann, daß das magnetische Moment *zu klein* gefunden wird! Eine solche Kraft muß nun in Erscheinung treten, wenn der Winkel zwischen der Plattennormalen und der Richtung des magnetischen Feldes variiert wird. Deshalb wurden die Messungen nun in dieser Richtung erweitert.¹⁾

1) Die Messungen wurden zum größten Teile im Sommer 1924 im Physikalischen Institut der Universität Halle ausgeführt und erfuhren

Versuchsanordnung und Auswertung der Kapazitätsmessungen

Die Versuchsanordnung entsprach wieder wie früher im wesentlichen der von Herweg¹⁾ zur Messung sehr kleiner Kapazitätsänderungen angegebenen. Eine geringe Änderung war nur deshalb notwendig, weil die von Herweg verwendeten Glühkathodenröhren für kleine Anodenspannungen nicht mehr zur Verfügung standen. Um die Spannungen möglichst klein zu halten, wurden deshalb Doppelgitterröhren benutzt. Der Typ AEG K 26 bewährte sich dabei sehr gut bei 4 Volt Heizspannung, 4 Volt Raumladegitterspannung und 10 Volt Anodenspannung. Die neue Schwingungsanordnung war gegen ein schlecht isolierendes Dielektrikum erheblich weniger empfindlich, so daß aus der Leitfähigkeit der nematischen Schmelzen keine Schwierigkeiten entstanden.

Die Versuche wurden fast ausschließlich an p-Azoxyanisol angestellt. Während die Messungen im Hallenser Institut ausgeführt wurden, hatte Hr. Geheimrat Vorländer die große Liebenswürdigkeit, das Versuchsmaterial zur Verfügung zu stellen. Als die Messungen dann später aus äußeren Gründen in Freiburg i. Br. weitergeführt werden mußten, wurde das p-Azoxyanisol von E. Merck-Darmstadt bezogen.

Eine wesentliche Umgestaltung mußte naturgemäß der Meßkondensator erfahren. Seine Konstruktion war jetzt die folgende: Ein Stück Rundmessing von 13,2 mm Durchmesser und 35 mm Höhe wurde auf 30 mm Länge längs eines Achsenschnittes geschlitzt, und darauf durch einen Querschnitt ein Halbzylinder von 30 mm Höhe abgetrennt. Die beiden Achsenschnittflächen bildeten dann die Kondensatorplatten (Fig. 1). Zu diesem Zwecke wurde der abgeschnittene Halbzylinder nach

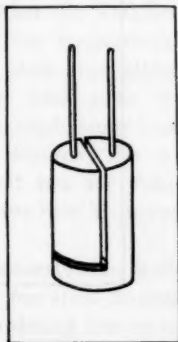


Fig. 1

dann im Sommer 1925 und im Winter 1925/26 im Physikal. Institut der Universität Freiburg noch einige Ergänzungen. Unterdessen hat auch Hr. M. Jezewski ähnliche Messungen veröffentlicht. Ztschr. f. Phys. 40. S. 153. 1926.

1) J. Herweg, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 21. S. 572. 1919.

Zwischenlegung von Glimmer wieder auf den an der anderen Hälfte verbliebenen Ansatz aufgesetzt und mit ihm isoliert verschraubt. Der Plattenabstand betrug 0,75 mm. Diese Verschraubungsstelle bildet eine kleine konstante Parallelkapazität (*b*) zu dem eigentlichen mit der zu untersuchenden nematischen Schmelze zu füllenden Meßkondensator (*C*). Der ganze Meßkondensator wurde dann in ein zylindrisches Glasgefäß von 13,8 mm Weite und 0,9 mm Wandstärke und dieses

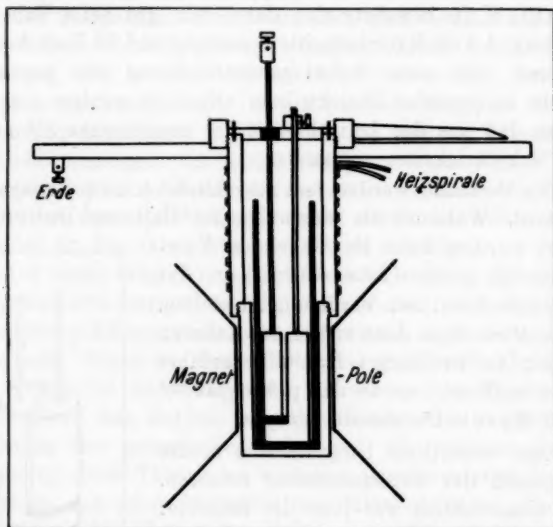


Fig. 2

wiederrum in ein zylindrisches Kupfergefäß von 16,25 mm lichter Weite eingesetzt, das oberhalb des Meßkondensators mit einer bifilargewickelten Heizspule aus dünnem Nickeldraht versehen und ganz mit Asbest umkleidet war (Fig. 2). Auf diese Weise wurde erreicht, daß der Nickeldraht sich außerhalb des magnetischen Feldes befand und zugleich der Durchmesser des Ofengefäßes an der Stelle, wo es zwischen die Magnetpole gebracht werden mußte, nicht unnötig vergrößert wurde. An das Ofengefäß war oben ein Messingring geschraubt, der einen Zeiger trug und auf einer mit einer Gradteilung

versehenen Messingplatte schleifte. Der Meßkondensator wurde in diesem drehbaren Ofen in der Weise fixiert, daß die beiden starken Kupferdrähte, die von den beiden halbzyklindrischen Kondensatorplatten nach oben führten, der eine isoliert, der andere mit metallischem Kontakt durch eine Messingplatte geführt wurden, die mit zwei Stiften in dem Messingring des Ofengefäßes befestigt war. Die mit den übrigen Metallteilen verbundene Kondensatorhälfte trug in einer Bohrung ein Thermoelement zur Temperaturbestimmung und wurde geerdet. Auf diese Weise bildet die äußere Zylinderfläche der nicht-geerdeten Kondensatorhälfte mit der Innenfläche des geerdeten Ofengefäßes noch eine weitere kleine Parallelkapazität (c) zu dem eigentlichen Meßkondensator, und zwar enthält diese Randkapazität in dem Raume zwischen den Metallteilen des Kondensators und dem Glasgefäß die zu untersuchende Schmelze als Dielektrikum. Das muß in dem Falle berücksichtigt werden, daß die Teilchen der Schmelze an den Begrenzungsflächen adhäreren; denn dann werden die Teilchen dort zunächst tangential liegen und durch das magnetische Feld zum Teil aufgerichtet werden, wodurch stets eine kleine zusätzliche Kapazitätsverkleinerung entsteht; und zwar ist dieser Effekt für eine bestimmte Feldstärke unabhängig von der Feldrichtung. Dadurch werden also die Kurven, die $\Delta\epsilon$ für eine bestimmte Feldstärke in Abhängigkeit von der Feldrichtung darstellen, etwas nach größeren negativen bzw. kleineren positiven Werten von $\Delta\epsilon$ hin verschoben.

Durch seine kleine Dimensionierung erforderte der Meßkondensator samt Ofen nur einen Polabstand von etwa 20 mm. Jedoch betrug die ganze Kapazität der Anordnung nur etwa 40 cm, so daß in dem Schwingungskreis noch eine vielmals größere Zusatzkapazität (a) parallel geschaltet werden mußte. Trotzdem blieb aber die Anordnung für diese Messungen noch reichlich empfindlich genug.

Zur *Auswertung der Kapazitätsmessungen* wurden Wellenmessungen unter den verschiedensten Bedingungen angestellt und so zunächst die Selbstinduktion des Schwingungskreises zu 232 000 cm und die gesamte Zusatzkapazität (a) zum Meßkondensator zu 240 cm bestimmt. Unter Einsetzung der Werte 3,15 für die DK. des kristallinen und 5,45 für die des meso-

morphen p-Azoxyanisols¹⁾ berechnet sich aus den Dimensionen des Meßkondensators:

	für p-Azoxyanisol	kristallin	mesomorph
C	=	13,3 cm	22,9 cm
C'	$\left\{ \begin{array}{l} a = \\ b = \\ c = 10,6 + 2,1 = \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 240 \text{ „} \\ 5,4 \text{ „} \\ 12,7 \text{ „} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 240 \text{ „} \\ 5,4 \text{ „} \\ 14,2 \text{ „} \end{array} \right.$
also $C + C'$	=	269,4 cm	282,5 cm
und daraus die Wellenlängen		496 m	508 m
während gemessen wurden		500 m	510 m

Aus diesen Zahlen folgt, daß bei einem Plattenabstand von 0,75 mm einer Vergrößerung der Schwingungszahl um eine Schwingung pro Sekunde eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten des mesomorphen p-Azoxyanisol um $-2,29 \cdot 10^{-4}$ entspricht.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Aus dem gesamten Beobachtungsmaterial, das für alle möglichen Kombinationen und Variationen der drei Größen: Feldstärke, Feldrichtung und Temperatur gewonnen wurde, mögen einige charakteristische Meßreihen als Grundlage für die Diskussion der Versuchsergebnisse dienen. Diese wird zweckmäßig damit beginnen, das Beobachtungsmaterial auf die Gültigkeit der allgemeinen Beziehung (1) $\Delta \epsilon = C \cdot f(H)$ zu prüfen.

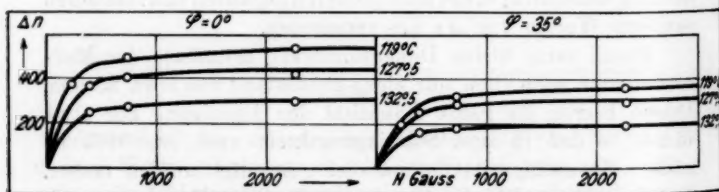


Fig. 3

Offenbar bilden die Kurven $\Delta \epsilon = f(H)$ für verschiedene Temperaturen wieder eine solche Schar, und zwar sowohl für $\varphi = 0^\circ$ als auch beispielsweise für $\varphi = 35^\circ$. Fig. 3 läßt das für einige Kurven der Meßreihe 4 sofort erkennen. Und auch die

1) B. Specht, Dissertation Halle 1911.

zugehörigen Quotiententabellen (Tabb. 1 und 2) bestätigen die von der Gleichung (1) geforderte Konstanz der Quotienten.

Als Maß für $\Delta\epsilon$ ist hier die Änderung der Schwingungszahl (Δn) aufgetragen, deren Vorzeichen dem von $\Delta\epsilon$ entgegengesetzt ist.

Tabelle 1

H Gauss	Δn (127,5°)	Δn (132,5°)
	Δn (119°)	Δn (119°)
$\varphi = 0^\circ$:		
375	0,80	0,54
725	0,81	0,55
2250	0,78	0,54
$\varphi = 35^\circ$:		
375	0,81	0,54
725	0,82	0,53
2250	0,82	0,52

Tabelle 2

$t^\circ \text{ C}$	Δn (375 Gauss)	Δn (725)
	Δn (2250)	Δn (2250)
$\varphi = 0^\circ$:		
119	0,85	0,92
127,5	0,87	0,96
132,5	0,87	0,94
$\varphi = 35^\circ$:		
119	0,80	0,93
127,5	0,81	0,94
132,5	0,82	0,95

Aber auch für verschiedene Feldrichtungen bilden die Kurven $\Delta\epsilon = f(H)$ solche Scharen. Das zeigen die Kurven der Fig. 4 (Meßreihe 1) und die Tabb. 3 und 4.

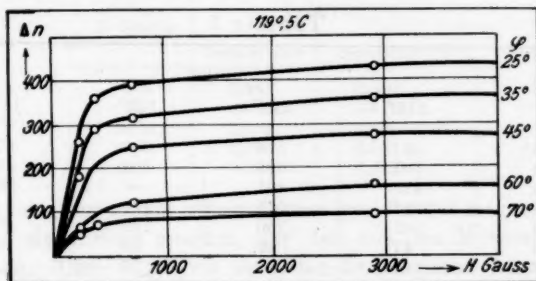


Fig. 4

Tabelle 3

(119,5° C)

H Gauss	Δn (30°)	Δn (35°)	Δn (45°)	Δn (70°)
	Δn (25°)	Δn (25°)	Δn (25°)	Δn (25°)
200	0,93	0,77	0,60	0,20
375	0,91	0,80	0,59	0,19
725	0,92	0,81	0,60	0,20
2900	0,92	0,83	0,63	0,20

Tabelle 4
(119,5° C)

φ	Δn (200 Gauss)	Δn (375)	Δn (725)
	Δn (2900)	Δn (2900)	Δn (2900)
25°	0,60	0,83	0,91
30	0,61	0,82	0,91
35	0,60	0,80	0,89
45	0,58	0,78	0,90
70	0,61	0,76	0,88

Daraus folgt, daß die früher gefundene Gesetzmäßigkeit nicht nur bestätigt, sondern zugleich auch erweitert wird auf die Form:

$$(5) \quad \Delta \varepsilon = C \cdot f(H) \cdot g(\varphi).$$

Auch über den Verlauf der Funktion $g(\varphi)$ geben die Messungen Auskunft. Verschiebt man nämlich die Kurven, die $\Delta \varepsilon$ für ein bestimmtes magnetisches Feld (Meßreihe 2: 3500 Gauss (Tab. 5)) in Abhängigkeit von der Feldrichtung darstellen, parallel zur Ordinate so, daß $\Delta n_{(\varphi=90^\circ)} = 0$ wird und setzt man dann weiter $\Delta n_{(\varphi=0^\circ)} = 1$, dann deckt sich der Ver-

Tabelle 5

φ	Δn			
	116°	118°	123°	128°
0°	591	506	364	272
20	505	465	306	230
30	423	401	—	198
45	282	275	191	—
60	145	150	119	78
80	47	49	38	18
90	40	39	27	15

Tabelle 6

φ	$a(\Delta n - b)$				$\cos^2 \varphi$
	116°	118°	123°	128°	
0°	1,04	1,01	1,00	1,00	1,00
20	0,88	0,88	0,83	0,88	0,88
30	0,72	0,75	—	0,75	0,75
45	0,46	0,49	0,49	—	0,50
60	0,20	0,23	0,27	0,25	0,25
80	0,01	0,02	0,03	0,01	0,03
90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

lauf der Kurven mit dem der Funktion $\cos^2 \varphi$ (Tab. 6). Die Gleichung (5) kann daher auch geschrieben werden:

$$(6) \quad \Delta \varepsilon = C \cdot f(H) \cdot (\cos^2 \varphi - \text{const}).$$

Erweitert man nun die Rechnungen von Prof. Ornstein auf diesen Fall, daß das Magnetfeld mit der Plattennormalen den Winkel φ einschließt, so erhält man die Gleichung:

$$(7) \quad \Delta \varepsilon = C \cdot f(H) \cdot \left(\cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right).$$

Qualitativ sind die Versuchsergebnisse also jedenfalls damit in bester Übereinstimmung.

Die quantitative Betrachtung gelte nun zunächst der Funktion $f(H)$. Aus der durch die Kurven der Fig. 4 dargestellten Meßreihe 1 interpoliert man bei $\varphi = 25^\circ$ für die Feldstärken 500, 1000, 2000, 3000 und 4000 Gauss die Schwingungszahländerungen 375, 405, 425, 430 und 435. Diese Zahlen lassen sich nun wieder sehr gut durch eine Funktion nach Gleichung (3) darstellen (Tab. 7); jedoch kann diese Über-

Tabelle 7

H Gauss	f(H)	
	beobachtet	berechnet
500	0,842	0,840
1000	0,909	0,910
2000	0,954	0,953
3000	0,965	0,968
4000	0,976	0,976

einstimmung nur erzielt werden, wenn man für das magnetische Moment einen Wert einsetzt, der den aus den Messungen I folgenden: $9,43 \cdot 10^{-17}$ um fast das Zwanzigfache übertrifft, nämlich:

$$(8) \quad \mu_{II} = 1,64 \cdot 10^{-15}.$$

Weiter zeigt sich, daß der absolute Verlauf der Funktion $g(\varphi)$ von dem berechneten insofern abweicht, als $g(\varphi)$ nicht durch Null hindurchgeht und für $\varphi = 90^\circ$ einen Wert vom entgegengesetzten Vorzeichen und dem halben absoluten Betrag annimmt wie für $\varphi = 0^\circ$, sondern vielmehr stets positiv bleibt und für 90° nur nahezu Null wird.

Diese beiden Beobachtungen decken sich nahe mit den

Angaben von M. Jezewski¹⁾, wonach der Effekt bei $\varphi = 90^\circ$ gleich Null und das magnetische Moment zu $1,1 \cdot 10^{-15}$ gefunden wurde.

Schließlich ist noch als Unterschied gegen die Messungen I festzustellen, daß es hier immer einige Minuten dauerte, bis nach dem Abschalten des Magnetfeldes sich der Ausgangswert der DK. wieder einstellte, während das damals stets sozusagen momentan der Fall war. Es war jetzt sogar möglich, die Zerstörung der magnetischen Orientierung mit der Stoppuhr zu verfolgen (Fig. 5).

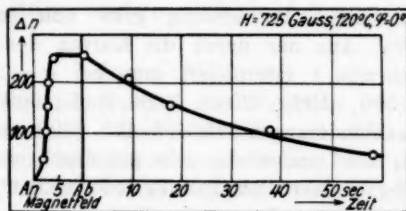


Fig. 5

Diese drei Punkte werden nun aber ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß nicht nur die Wärmebewegung der magnetischen Orientierung entgegenwirkt, sondern daß eine weitere Gegenwirkung dadurch eintritt, daß die äußerste Schicht der Teilchen der nematischen Schmelze an den Kondensatorplatten adhärirt und von dort aus sich eine im wesentlichen zu den Platten parallele Lagerung der Teilchen durch die ganze Schmelze hindurch ausbildet.

Die Verschiebung der Funktion $g(\varphi)$ ist dann eine Folge davon, daß der Ausgangswert der DK. jetzt nicht mehr $\frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}{3}$ ist, sondern vielmehr dem größten Werte ϵ_2 nahe kommt. Dann ist natürlich bei jeder beliebigen Richtung des Magnetfeldes eine Verkleinerung der DK. zu erwarten, oder doch bei einem zu den Platten parallelen Feld eine Vergrößerung nur um den kleinen Betrag, um den der Ausgangswert der DK. in einigem Abstände von den Platten infolge der Wärmebewegung doch von dem Wert ϵ_2 abweicht. Die

1) M. Jezewski, Ztschr. f. Phys. 40. S. 153. 1926.

Verschiedenheit der Werte für das magnetische Moment und der Zeiten, die zur Zerstörung der magnetischen Orientierung nötig sind, weist dann darauf hin, daß im vorliegenden Falle die Adhäsionswirkung erheblich weniger zur Geltung kommt als bei den Messungen I.

Solche Adhäsionserscheinungen sind aus einer großen Reihe optischer Untersuchungen schon lange bekannt. So treten sie bereits in dem schon oben erwähnten Versuch von Lehmann sehr deutlich in Erscheinung. Eine Verschiebung des Deckglases hat dort nämlich keineswegs die Zerstörung der vom festen Zustand herrührenden Musterung der nematischen Schmelze zur Folge. Sie bleibt vielmehr erhalten und erhält nur doppelte Konturen. Es scheint also je eine Randschicht an der unteren und der oberen Glasplatte geradezu festzukleben. Dasselbe beobachtet man nach Friedel¹⁾ auch, wenn man das Deckglas etwas verdreht. Und zwar zeigt die Notwendigkeit, den Analysator um den gleichen Winkel nachzudrehen, damit die Gebiete, die vorher zwischen gekreuzten Nicols dunkel erscheinen, wieder auslöschen, daß nicht nur die Randschichten mitgenommen werden und die Schmelze in der Mitte unbeeinflusst bleibt, sondern — wenigstens bei den dünnen Präparaten dieser optischen Untersuchungen — die Teilchen der Schmelze sich durch das ganze Präparat hindurch regelmäßig anordnen.

Vor allem aber sind in diesem Zusammenhange eine Reihe optischer Untersuchungen von Ornstein und seinen Mitarbeitern zu nennen. So ergaben Extinktionsmessungen im Ultrarot von Moll und Ornstein²⁾, daß die Verkleinerung der Extinktion, die beim Anlegen eines zu den Platten senkrechten Magnetfeldes entsteht, nach dessen Abschalten wieder vollständig verschwindet, während bei parallelem Verlauf des Feldes nur beim ersten Anlegen eine Verkleinerung erhalten wird, die nur zu einem kleinen Teile mit dem Abschalten des Feldes verschwindet, so daß bei wiederholtem Anlegen eines solchen Feldes nur ein sehr kleiner Effekt auftritt. Die begrenzenden Glasplatten halten also die durch ein paralleles

1) M. G. Friedel, a. a. O.

2) W. J. H. Moll und L. S. Ornstein, Proc. Kon. Acad. v. Wet. Amsterdam 20. S. 210. 1917.

Feld erstmalig parallel zu ihnen orientierten Teilchen in dieser Stellung fest. Auch die schon erwähnten Versuche Frl. Riwins machen die Existenz einer orientierten Randschicht deutlich, wenn das Präparat vorher nicht bis zum amorphen Zustand erhitzt ist. Für diesen (ex-festen) Zustand gehen nämlich die Kurven, die die Extinktion in Abhängigkeit von der Präparatdicke darstellen, für sämtliche beobachteten Wellenlängen schon bei einer Dicke von 0,08 mm durch Null. Es ist also auf beiden Seiten des Präparates eine Randschicht von 0,04 mm Dicke vorhanden, die praktisch alles Licht durchläßt, also gerichtet sein muß. Diese Untersuchungen lassen die festen Kristalle für die Adhäsion verantwortlich erscheinen, ebenso wie die Beobachtung Mauguins¹⁾, daß auch, wenn man das Deckglas bei dem besprochenen Versuche von Lehmann auf einer Seite etwas anhebt, so daß die Flüssigkeit sich ganz an das andere Ende zieht, und es dann wieder aufliegen läßt, die vom festen Zustande herrührende Musterung in allen Einzelheiten wiederkehrt, als ob ein fester Kristall auf den Glasplatten unauslöschliche Spuren hinterläßt, nach denen die Elemente der nematischen Schmelze sich stets wieder orientieren.

Weiter sind noch einige Beobachtungen zu erwähnen, bei denen sich das Verschwinden der Randschicht geltend macht, und zwar zunächst neue, noch nicht abgeschlossene Extinktions- und Doppelbrechungsmessungen, für deren freundliche Mitteilung ich Hrn. Prof. Ornstein auch an dieser Stelle herzlichst danken möchte. Danach sinkt die Durchlässigkeit, die normalerweise in einem zu den Platten senkrechten Magnetfeld mit der Feldstärke ansteigt, oberhalb 6000 Gauss plötzlich wieder etwas, um erst oberhalb 10000 Gauss wieder anzusteigen und nun höhere Werte zu erreichen. Parallel damit geht ein Verschwinden der Achsenbilder, die bis 6000 Gauss immer besser werden und erst bei etwa 12000 Gauss wiederkehren. Ihr Aussehen ist vor- und nachher verschieden, vorher beispielsweise das einer Kristallplatte \perp -Achse zwischen zwei $\lambda/4$ -Platten \parallel -Achse, hinterher das einer dickeren Platte \perp -Achse. Dies alles dürfte darauf hindeuten, daß in dem Gebiete zwischen 6000 und 12000 Gauss die Randschicht abgelöst und um-

1) Ch. Mauguin, Compt. rend. 151. S. 886. 1910.

orientiert wird. Und schließlich verdient noch eine Untersuchung von Moll und Ornstein besonderes Interesse, bei der eine mit einem Thermoelement versehene Silberplatte in geschmolzenes p-Azoxyanisol gebracht wurde. Beim Anlegen eines zu der Platte parallelen Feldes wurde kein Temperatureffekt, beim Anlegen eines senkrechten Feldes aber eine Abkühlung und beim Abschalten des Feldes eine Erwärmung beobachtet, also ein regelrechter adiabatischer Prozeß bei der Deformation der Randschicht.

Nach den Betrachtungen Friedels¹⁾ existiert übrigens stets eine orientierte Randschicht, indem die Teilchen der Schmelze, wenn sie keinen Kontakt mit den Begrenzungsflächen haben, sich an diesen aufrichten, so daß danach nur die beiden extremen Fälle Adhäsion oder Homöotropie möglich wären.

Einführung der Adhäsion in die Rechnung

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß sowohl die früheren als auch die neuen Versuchsergebnisse gut dargestellt werden durch Gleichungen, die sich aus dem Ornsteinschen Ansatz unter der Abänderung ergeben, daß der Adhäsion durch Einführen einer durch die ganze mesomorphe Schicht konstanten, parallel zu den Kondensatorplatten wirkenden Kraft Rechnung getragen wird.

Bei der Durchführung seiner Theorie für ein beliebig gerichtetes Magnetfeld, für deren briefliche Mitteilung ich Hrn. Prof. Ornstein zu danken habe, ergibt sich für die DK. unter der Wirkung eines Magnetfeldes, dessen Kraftlinien mit der Plattennormalen den Winkel α bilden, die Gleichung:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \epsilon(H) = \epsilon_2 + (\epsilon_1 - \epsilon_2) \left[\cos^2 \alpha \left(1 - \frac{2}{b} \mathfrak{G} \operatorname{tg} b + \frac{2}{b^3} \right) \right. \\ \left. + \sin^2 \alpha \left(\frac{1}{b} \mathfrak{G} \operatorname{tg} b - \frac{1}{b^3} \right) \right], \end{aligned} \right.$$

wobei wieder $b = \frac{\mu H}{k T}$ gesetzt ist.

Setzt man nun in dieser Gleichung an die Stelle der Wirkung des Magnetfeldes ($\mu \cdot H$) die Adhäsionswirkung P und entsprechend für α den Wert 90° , so wird

$$(10) \quad \epsilon(P) = \epsilon_2 + (\epsilon_1 - \epsilon_2) \left[\frac{1}{b} \mathfrak{G} \operatorname{tg} b - \frac{1}{b^3} \right],$$

1) M. G. Friedel, a. a. O.

wobei jetzt $b = \frac{P}{kT}$ ist. Das ist jetzt der Ausgangswert der DK., für eine starke Adhäsionswirkung also ε_2 und für die Adhäsionswirkung wie früher $\frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}{3}$, da

$$(11) \quad \lim_{b \rightarrow 0} \left[\frac{1}{b} \mathfrak{E} \operatorname{tg} b - \frac{1}{b^2} \right] = \frac{1}{3}$$

ist.

Kommt nun ein Magnetfeld unter dem Winkel φ hinzu, dann setzen die beiden Wirkungen, von denen die eine die Teilchen in einer zu den Kondensatorplatten parallelen Lage festhalten, die andere sie in die Richtung φ zwingen will, sich zusammen zu einer Kraft K'

$$(12) \quad K' = \sqrt{\mu^2 H^2 + P^2 + 2\mu HP \cdot \sin \varphi}$$

oder

$$(12a) \quad K' = \mu \sqrt{H^2 + \left(\frac{P}{\mu}\right)^2 + 2H\left(\frac{P}{\mu}\right) \sin \varphi} = \mu K,$$

für deren Richtung α die Beziehung gilt:

$$(13) \quad \cos^2 \alpha = \frac{\mu^2 H^2 \cdot \cos^2 \varphi}{\mu^2 H^2 + P^2 + 2\mu HP \sin \varphi} = \frac{H^2}{K^2} \cdot \cos^2 \varphi.$$

Im Falle der gleichzeitigen Wirkung beider Kräfte ergibt sich also die DK.:

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \varepsilon(H, P) = \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) & \left[\left(1 - \frac{3}{b_1} \mathfrak{E} \operatorname{tg} b_1 + \frac{3}{b_1^2} \right) \cos^2 \alpha \right. \\ & \left. + \frac{1}{b_1} \mathfrak{E} \operatorname{tg} b_1 - \frac{1}{b_1^2} \right], \end{aligned} \right.$$

wobei diesmal $b_1 = \frac{K'}{kT}$ ist. Die Differenz der Gleichungen (10) und (14) ist dann die gesuchte Änderung, die die DK. beim Anlegen eines magnetischen Feldes der Stärke H und der Richtung φ erfährt:

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) & \left\{ \left(1 - \frac{3}{b_1} \mathfrak{E} \operatorname{tg} b_1 + \frac{3}{b_1^2} \right) \cdot \frac{H^2}{K^2} \cdot \cos^2 \varphi \right. \\ & \left. - \left[\left(\frac{1}{b} \mathfrak{E} \operatorname{tg} b - \frac{1}{b^2} \right) - \left(\frac{1}{b_1} \mathfrak{E} \operatorname{tg} b_1 - \frac{1}{b_1^2} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichung enthält nun aber zwei Unbekannte, μ und P . μ ist also exakt experimentell nur bestimmbar, wenn $P = 0$ ist. Nach dem Vorigen tritt aber, wenn die Schmelze nicht an den Platten adhärirt, Homöotropie ein, d. h. man muß

dann mit einer Randwirkung P rechnen, die zu den Platten senkrecht steht. Der Fall $P = 0$ ist danach nicht zu verwirklichen. Doch kommt man durch die folgende Betrachtung wenigstens zu einer Abschätzung von μ : Die bisherigen ohne Berücksichtigung der Adhäsion durchgeführten Rechnungen müssen ein zu kleines magnetisches Moment ergeben, und zwar um so mehr, je größer die Adhäsion in Wirklichkeit ist. So entstanden die Werte ((4) und (8)):

$$\mu_I = 9,43 \cdot 10^{-17} \quad \text{und} \quad \mu_{II} = 1,64 \cdot 10^{-15}.$$

Bei den vorliegenden Messungen (II) ist die Gegenwirkung der Adhäsion, gemessen an der Zeitdauer zwischen dem Abschalten des Magnetfeldes und der Einstellung des Ausgangswertes der DK., jedenfalls nur klein, so daß man also vom richtigen Wert wohl nicht allzuweit entfernt sein wird, wenn man mit

$$(16) \quad \mu = 4,6 \cdot 10^{-15}$$

rechnet. Das sind $1,5 \cdot 10^5$ Bohrsche Magnetonen. Danach würde auch die Zahl der Moleküle in einem Element der nematischen Schmelzen ihrer Größenordnung nach in Übereinstimmung sein mit den Smekalschen Ansichten über die Größe der ungestörten Gitterblöcke im Kristall.

Was nun die physikalische Deutung der Gleichung (15) betrifft, so gibt das Glied

$$\left(1 - \frac{3}{b_1} \operatorname{ctg} b_1 + \frac{3}{b_1^2}\right)$$

an, in welchem Grade die Einstellung der Teilchen der Richtung der resultierenden Kraft K entspricht. Die Abweichung von 1 (100 Proz.) ist eine Folge der Wärmebewegung.

Der Bruch $(H/K)^2$ ist gleich 1, wenn H gegen P so groß ist, daß die Richtungen von H und K zusammenfallen. Er wird um so kleiner, je mehr die Richtung von K von der von H abweicht, und erreicht schließlich den Wert Null, wenn K parallel zu den Platten verläuft, also H klein gegen P bzw. Null ist.

Die beiden ersten Glieder streben also in dem Maße dem Werte 1 zu, in dem die Richtung der Teilchen sich der des magnetischen Feldes nähert. Für ein hinreichend starkes Magnetfeld spielt auch die Abhängigkeit der resultierenden K von der Richtung φ des Feldes keine Rolle, so daß der Ver-

lauf von $\Delta \varepsilon$ mit der Feldrichtung dann gleich dem der Funktion $\cos^2 \varphi$ wird.

Die Bedeutung des letzten Gliedes

$$\left[\left(\frac{1}{b} \operatorname{Ctg} b - \frac{1}{b^2} \right) - \left(\frac{1}{b_1} \operatorname{Ctg} b_1 - \frac{1}{b_1^2} \right) \right]$$

der Gleichung (15) ist am leichtesten für den Fall eines sehr starken Magnetfeldes einzusehen. Für diesen Fall werden die beiden bereits besprochenen Glieder gleich Eins, also:

$$(17) \quad \Delta \varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left\{ \cos^2 \varphi - \left[\frac{1}{b} \operatorname{Ctg} b - \frac{1}{b^2} \right] \right\}.$$

Für $P = 0$ erhält man nun nach Gleichung (11):

$$(18) \quad \Delta \varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left\{ \cos^2 \varphi - \frac{1}{3} \right\},$$

also wie früher:

$$\Delta \varepsilon_{(\varphi=0^\circ)} = \frac{2}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \quad \text{und} \quad \Delta \varepsilon_{(\varphi=90^\circ)} = -\frac{1}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2),$$

für ein großes P dagegen:

$$(19) \quad \Delta \varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot \cos^2 \varphi,$$

also

$$\Delta \varepsilon_{(\varphi=0^\circ)} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \quad \text{und} \quad \Delta \varepsilon_{(\varphi=90^\circ)} = 0.$$

Das letzte Glied der Gleichung (15) verschiebt also die Kurven, die $\Delta \varepsilon$ für ein konstantes Magnetfeld in Abhängigkeit von der Feldrichtung darstellen, als Folge der Änderung des Ausgangswertes der DK. durch die Adhäsion parallel zur Ordinate.

Auch die Änderung der Abhängigkeit des Effektes von der Feldstärke durch die Adhäsion ist die erwartete. Durch Einsetzen verschiedener Werte für P wird der Charakter dieser Kurven in derselben Weise geändert, wie früher durch verschiedene Werte des magnetischen Momentes. Allerdings erreicht die geschweifte Klammer der Gleichung (15) für $\varphi = 0^\circ$ mit wachsender Feldstärke jetzt nicht mehr den Wert 1, sondern bleibt mit wachsendem P mehr und mehr darunter; das wirkt sich aber nur in der Bestimmung von $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ aus. Die Kurven der Fig. 6 sind daher zum besseren Vergleich in etwas verschiedenem Maßstabe gezeichnet, so daß der Sättigungswert überall 1 ist.

Um nun mit der Größe der Adhäsionswirkung eine Vorstellung verbinden zu können, ist es zweckmäßig, sie durch ein parallel zu den Platten verlaufendes Magnetfeld ersetzt zu denken. Dazu ist nur notwendig, P durch das magnetische Moment μ zu dividieren. $R = \frac{P}{\mu}$ gibt dann die Feldstärke dieses fiktiven Magnetfeldes in Gauss an.

Für die Bestimmung von P bzw. R aus den Versuchen ist nun noch zu berücksichtigen, daß — wie bei der Beschreibung des Meßkondensators bereits ausgeführt wurde — durch die zwischen den äußeren Zylinderflächen des Kondensators und dem Glasgefäß befindliche Schmelze eine stete zusätzliche Kapazitätsverkleinerung bedingt wird, die wohl von

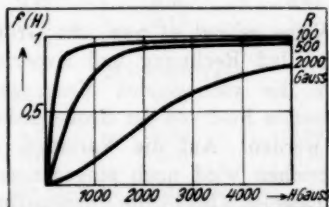


Fig. 6

der magnetischen Feldstärke, nicht aber von der Feldrichtung abhängig ist, also eine Verschiebung der Kurven für $\Delta\epsilon$ als Funktion der Feldrichtung parallel zur Ordinate bewirkt. Wie Gleichung (15) zeigt, hat eine Änderung von P dieselbe Wirkung, während die Formänderung der Kurven mit P äußerst gering ist. Wenn man also die Randkapazitätswirkung durch eine Korrektur δ berücksichtigen will, so ergibt sich für diese aus dem Vergleich der gemessenen und der für ein bestimmtes P berechneten Werte die Beziehung:

$$(20) \quad \frac{\Delta\epsilon(H, 0^\circ) - \delta}{\Delta\epsilon(H, 90^\circ) - \delta} = \frac{f(P, H, 0^\circ)}{f(P, H, 90^\circ)}.$$

Decken sich nun nach Anbringung dieser Korrektur die berechneten und die gemessenen Werte von $\Delta\epsilon$ für ein Magnetfeld H und verschiedene Feldrichtungen, so ist das aber noch keineswegs ein Beweis für die Richtigkeit der Wahl von P . Vielmehr würde sich für ein anderes P nach der Gleichung (20)

einfach ein etwas anderes δ ergeben, die Übereinstimmung zwischen den korrigierten und den jetzt berechneten Werten aber kaum schlechter sein. Eindeutig wird die Bestimmung von P erst durch eine zweite bei derselben Temperatur, aber einer anderen Feldstärke aufgenommene Kurve; denn es muß verlangt werden, daß der Quotient aus den korrigierten und den zugehörigen berechneten Werten nur von der Temperatur abhängig ist:

$$(21) \quad \frac{\Delta \varepsilon(Hi, \varphi) - \delta i}{f(P, Hi, \varphi)} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) = \text{const.}$$

**Vergleich der Versuchsergebnisse mit der
erweiterten Rechnung**

Auf diese Weise gelingt es nun, die Größe der Kraft P so zu bestimmen, daß Rechnung und Experiment gut übereinstimmen. Für die vorliegenden Messungen (II) kann P durch ein magnetisches Feld von der Größenordnung 100 Gauss ersetzt gedacht werden. Auf die Variation der Werte für verschiedene Meßreihen wird noch eingegangen werden. Zunächst sollen die Tabellen 8 bis 11 die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment zeigen.

In den Tabb. 8 und 9 sind die für $P = 1,83 \cdot 10^{-14}$ Dyne · cm oder $R = 50$ Gauss (Meßreihe 1) bzw. für $P = 3,66 \cdot 10^{-14}$ Dyne · cm oder $R = 100$ Gauss (Meßreihe 4) berechneten Werte von $f(H, \varphi)$ neben die beobachteten gestellt.

Tabelle 8

$R = 50$ Gauss (beob. bei 119,5° C)

H	200 Gauss		375 Gauss		725 Gauss		2900 Gauss	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
25°	0,42	0,42	0,51	0,51	0,57	0,57	0,62	0,62
30	0,38	0,35	0,49	0,44	0,50	0,50	—	0,55
35	0,28	0,29	0,37	0,37	0,42	0,42	0,47	0,47
45	—	0,20	—	0,24	0,27	0,27	0,30	0,30
60	0,01	0,01	—	0,03	0,03	0,05	0,05	0,06
70	-0,03	-0,07	-0,08	-0,07	—	-0,07	-0,07	-0,07
80	—	-0,12	—	-0,13	-0,14	-0,14	-0,16	-0,15
90	—	-0,14	—	-0,16	—	-0,17	-0,20	-0,18

Tabelle 9
 $R = 100$ Gauss

φ	beobachtet:			berechnet:
	119°	127,5°	182,5°	
$H = 225 \text{ Gauss}$				
0°	0,67	—	—	0,66
35	0,28	—	—	0,28
60	0,056	—	—	0,054
$H = 375 \text{ Gauss}$				
0°	—	0,80	0,78	0,78
35	—	(0,49)	0,38	0,36
60	—	0,07	0,07	0,07
$H = 725 \text{ Gauss}$				
0°	0,84	0,84	0,84	0,84
35	0,42	0,50	0,45	0,46
60	0,10	0,13	0,08	0,10
90	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09
$H = 2250 \text{ Gauss}$				
0°	0,88	0,88	0,88	0,88
35	0,53	0,52	0,52	0,53
60	0,13	0,12	(0,08)	0,12
90	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10

Die Tab. 10 und 11 zeigen weiter, wie gut konstant sich bei dieser Wahl von P die Werte von $(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ nach Gleich. (21) ergeben.

Tabelle 10

H (Gauss)	$(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ für 119,5° C
200	-0,110
375	-0,109
725	-0,111
2900	-0,111

Tabelle 11

H Gauss	$(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ für ° C		
	119	127,5	182,5
225	-0,112	—	—
375	—	-0,091	-0,062
725	-0,111	-0,091	-0,062
2250	-0,112	-0,091	-0,062

Beachtenswert ist auch, wie gut die Werte von $(\epsilon_1 - \epsilon_2)$ für 119° C in den beiden Meßreihen übereinstimmen. Die

Werte der Tabellen 10 und 11 sind Absolutwerte. Die Anisotropie ist also sehr groß, ihre Abnahme mit steigender Temperatur in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen I.

Auch die Messungen I lassen sich nun durch die erweiterten Gleichungen gut darstellen. Wie zu erwarten war, ergibt sich hier für P ein viel größerer Wert, nämlich $7,3 \cdot 10^{-13}$ Dyne·cm oder $R = 2000$ Gauss. Tab. 12 zeigt die berechneten Werte

Tabelle 12

$R = 2000$ Gauss (beob. bei 0°)

H Gauss	beobachtet bei $^\circ\text{C}$						berechnet
	119	120	122	123	128	132	
600	0,04	0,05	0,06	0,05	0,06	0,14	0,08
1200	0,27	0,27	0,29	0,29	0,30	0,39	0,26
2400	0,60	0,59	0,56	0,57	0,56	0,62	0,58
3600	0,75	0,77	0,72	0,75	0,74	0,73	0,75
4600	0,83	0,83	0,81	—	0,80	0,83	0,83
5500	0,86	0,87	0,86	0,87	0,85	0,87	0,87
6800	0,91	0,91	0,91	—	0,91	0,91	0,91

von $f(H, P)$ neben den beobachteten. Ein Vergleich mit der von Ornstein¹⁾ berechneten Tabelle zeigt, daß die Übereinstimmung nicht schlechter ist.

Die Wirkung der Adhäsion auf die Struktur der nematischen Schmelzen, die man, wie die Möglichkeit des Ansatzes beweist, rein rechnungsmäßig ersetzen kann durch eine durch das ganze Präparat hindurch konstante, parallel zu den Platten wirkende Kraft, muß man sich in Wirklichkeit wohl so vorstellen, daß zu beiden Seiten die äußerste Schicht der Teilchen der Schmelze an den Platten festhaftet, und von dort sich eine im wesentlichen zu den Platten parallele Lagerung der Teilchen durch das ganze Präparat hindurch durchsetzt. Man muß also eine Kraftwirkung zwischen den Teilchen der Schmelze annehmen, derart, daß von einem einheitlich orientierten Gebiete auf die Umgebung eine orientierende Wirkung ausgeübt wird. Mit den Bedingungen der Rechnung ist diese Vorstellung wohl verträglich; denn das Sichdurchsetzen einer

1) L. S. Ornstein, a. a. O.

äußeren Richtkraft wie der magnetischen, insbesondere der Ausdruck¹⁾

$$A \cdot d \Omega \cdot e^{\frac{\mu}{kT}} \cdot H \cdot \cos \varphi$$

für die Zahl der Teilchen im räumlichen Winkel $d\Omega$ (φ der Winkel zwischen dem Feld und der Längsachse der Teilchen) bei bloßer Gegenwirkung der Wärmebewegung, wird dadurch kaum beeinflusst werden.

Der Mittelwert P , mit dem hier gerechnet wird, muß natürlich von der Dicke des Präparats abhängen und zwar in der Weise, daß er mit wachsendem Abstände kleiner wird. Messungen, bei denen soweit es möglich war — etwa 0,2 mm nach beiden Seiten vom normalen Abstand 0,75 mm — der

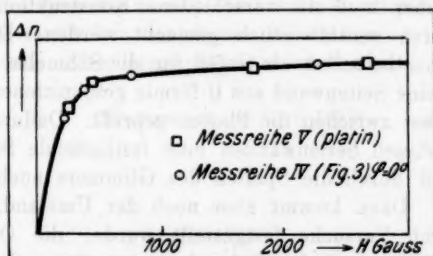


Fig. 7

Plattenabstand variiert wurde, ergaben denn auch Andeutungen in diesem Sinne. Bei den angeführten neuen Meßreihen 1 und 4 sowohl als auch bei den Messungen I war der Plattenabstand aber so angenähert gleich, daß die Variation von P dadurch nicht erklärt werden kann. Da optische Beobachtungen²⁾ eine starke Abhängigkeit der Adhäsion von fremden Beimischungen bzw. Verunreinigungen ergeben haben, wurde der neue Meßkondensator schließlich platinirt. Doch änderte das an dem Verhalten der Schmelze nicht das geringste; vielmehr deckt sich diese Meßreihe (5) völlig mit der Meßreihe 4 (Fig. 7), bei der die mittlere Adhäsionswirkung einem zu den Platten parallelen Magnetfeld von 100 Gauss entsprechend

1) L. S. Ornstein, a. a. O.

2) M. G. Friedel, a. a. O.

gefunden wurde. Nun darf man wohl annehmen, daß auch die Beschaffenheit der Metallplatten Einfluß auf das Festhaften der äußersten Schicht hat, und zwar in dem Sinne, daß eine schlechte Oberflächenbeschaffenheit die Adhäsion begünstigt. So wäre es zu verstehen, daß die erste Meßreihe mit den von der Herstellung her polierten Platten die kleinste Adhäsionswirkung zeigt, die Meßreihe 4 aber nach dem wiederholten Abschmiegeln der Platten eine größere. Auch die platinieren Flächen waren nicht sehr gut poliert und ein Nachpolieren wegen der Gefahr der Zerstörung des Platinüberzuges nicht angängig, so daß die mit der Meßreihe 4 übereinstimmende Adhäsionswirkung nicht wundernehmen kann. Für die größenordnungsmäßig abweichende Adhäsionswirkung bei den Messungen I aber muß die verschiedene Konstruktion der Meßkondensatoren verantwortlich gemacht werden. Damals war der Kondensator selbst als Gefäß für die Schmelze ausgebildet und dazu eine Seitenwand aus U-förmig geschnittenen Glimmerblättchen fest zwischen die Platten gepreßt. Dadurch war also auch vor diesen Seitenwänden eine festhaftende Schicht vorhanden und durch die Spalten des Glimmers noch besonders begünstigt. Dazu kommt aber noch der Umstand, daß, wie später durch Versuche festgestellt wurde, die Oberflächenspannung der nematischen Schmelze so groß ist, daß diese an Glimmerwänden heraufsteigt und sich dann über den Rand herauszieht, so daß schließlich der Raum zwischen den Kondensatorplatten gar nicht mehr gefüllt, sondern nur noch vor den Glimmerwänden unten und an den Seiten eine gut millimeterdicke Schicht vorhanden ist. Es ist klar, daß sich die mittlere Adhäsionswirkung unter solchen Umständen sehr groß ergeben muß.

Zusammenfassung

Die auf beliebig gerichtete Magnetfelder ausgedehnten Messungen ergeben, daß die Teilchen der Schmelze im feldfreien Zustand vornehmlich parallel zu den Kondensatorplatten orientiert sind.

Das führt zur Annahme einer aus optischen Untersuchungen bekannten Adhäsion der Teilchen der Schmelze auch in diesem Falle.

Dieser Adhäsionswirkung wird Rechnung getragen, indem in die Ornsteinschen Gleichungen eine durch die ganze Schicht hindurch konstante, parallel zu den Kondensatorplatten wirkende Kraft eingeführt wird.

Die so gewonnenen Gleichungen geben die vorliegenden wie auch frühere Messungen des Verfassers einheitlich und gut wieder.

Das magnetische Moment des p-Azoxyanisol ergibt sich zu etwa 10^5 Bohrschen Magnetonen, die dielektrische Anisotropie ($\epsilon_1 - \epsilon_2$) in der Nähe des Schmelzpunktes zu $-0,112$ (119°C) und nimmt mit der Annäherung an den Klärpunkt stark ab.

Die aus dem magnetischen Moment folgende Größe der Elementarteilchen der nematischen Schmelze legt eine Analogie zu den Gitterblöcken im festen Kristall nahe, auf die an anderer Stelle näher eingegangen werden wird.

(Eingegangen 12. April 1927)

**6. Röntgenuntersuchungen an
festem kristallinischem und anisotropflüssigem
para-Azoxyanisol;**

von W. Kast

(II. Teil der Freiburger Habilitationsschrift)

(Hierzu Tafel IV und V)

Die anisotrope Schmelze, die p-Azoxyanisol zwischen 116 und 134° C aufweist, gehört zu den „nematischen“¹⁾ Schmelzen. Sie ist ein Aggregat von Elementen, in denen die Moleküle einander parallel liegen. Diese Elemente sind optisch und dielektrisch anisotrop²⁾ und werden in einem Magnetfeld orientiert. Sie setzen sich aus etwa 10⁵ Molekülen zusammen und zwar bleibt ihre Größe durch das ganze Existenzgebiet, der Schmelze hindurch konstant. Der beim Zusammenbrechen des Kristallgitters am Schmelzpunkt noch bleibende Zusammenhang der Moleküle in solchen Elementen wird erst bei einer zweiten kritischen Temperatur diskontinuierlich gelöst, im Gegensatz zur Boseschen „Schwarmtheorie“³⁾, nach der sich solche innerlich gerichteten Gebiete nur als Folge der gegenseitigen Einwirkung der langgestreckten Moleküle bilden sollen und ihre Größe daher mit der Temperatur kontinuierlich abnehmen muß.

Der magnetische Richteffekt im Röntgenbild

Röntgenuntersuchungen solcher Schmelzen, wie sie von van der Lingen⁴⁾ nach der Laueschen Methode und von Hückel⁵⁾ nach der Debyeschen Methode bereits ausgeführt

1) M. G. Friedel, Ann. de phys. 18. S. 273. 1922.

2) R. Riwlin, Dissertation Utrecht 1923; L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. 74. S. 445. 1924; W. Kast, Ann. d. Phys. 83. S. 391. 1927.

3) P. Bose, Phys. Ztschr. 9. S. 708. 1908.

4) J. van der Lingen, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. S. 913. 1913.

5) E. Hückel, Phys. Ztschr. 22. S. 561. 1921.

worden sind, ergeben in Übereinstimmung mit der obigen Auffassung keinerlei Andeutung von Kristallinterferenzen. Das Debyediagramm einer nematischen Schmelze gleicht völlig dem einer amorphen Flüssigkeit, wenn es auch auf andere Weise entsteht. Man muß wohl annehmen, daß jedes der Elemente der Schmelze zwei verwaschene Interferenzmaxima in der Senkrechten zur Richtung seiner Moleküle gibt, die dem Querabstand der Moleküle entsprechen. Infolge der ungeordneten Lage der Elemente setzen sich diese Maxima dann zu einem breiten Ring zusammen, der dem „amorphen Ring“ gewöhnlicher Flüssigkeiten zu gleichen scheint. Wenn diese Vorstellung richtig ist, dann muß eine Schmelze, deren Elemente durch ein Magnetfeld alle parallel gerichtet sind und zwar mit der Längsrichtung ihrer Moleküle parallel zu den magnetischen Kraftlinien, zwei verwaschene Maxima in der Senkrechten zur Feldrichtung geben, da dann dort die Maxima der einzelnen Elemente sämtlich zusammenfallen.

Um diese Folgerung experimentell zu prüfen, wurde eine Kamera gebaut, in der ein Tropfen p-Azoxyanisol mittels elektrischer Heizung während der Dauer der Aufnahme im nematischen Zustand erhalten und zugleich einem starken Magnetfeld senkrecht zur Richtung des Röntgenstrahlbündels ausgesetzt werden konnte. Die Kamera erfordert ein vertikales Strahlenbündel, das durch zwei Bleiblen den in einen kleinen elektrischen Ofen eintritt. Dieser wird gebildet von einem kurzen Kupferrohr (Fig. 1), das außen mit einer bifilaren Heizspule versehen ist und innen auf einem Kupferring eine Al-Folie trägt, auf die der zu bestrahlende Substanztropfen gebracht wird. Wegen der großen Oberflächenspannung der nematischen Schmelzen darf die Folie nicht konkav eingedrückt werden, weil die Schmelze sich dann in den dabei entstehenden Kniffen über den Rand der Folie herauszieht. Auf einer ebenen Folie dagegen breitet sie sich nicht aus, sondern bildet einen hinreichend dicken Tropfen. Das Öfchen sitzt auf dem Deckel eines messingenen Plattenkastens vom Format 6×6 cm, der Abstand von der obersten Blende bis zur Folie und von dort bis zur photographischen Platte beträgt jedesmal 30 mm. Zur Vermeidung störender Wärmeleitung besteht sowohl das Blendenrohr als auch die Mitte des Deckels des Plattenkastens

aus Bakelit.¹⁾ Die Temperaturbestimmung erfolgt mittels eines Thermoelementes, das an der Unterseite des Kupferringes in dem Öfchen angelötet ist. Zur Erzeugung eines genügend starken Magnetfeldes sind die Polschuhe eines alten Hufeisen-elektromagneten so zugefeilt, daß sie über den Plattenkasten bis an das Öfchen herangeschoben werden können. Infolge dieser Form der Polschuhe ist die magnetische Streuung sehr groß. Sie macht sich durch Ablenkung des Elektronenstrahles im Röntgenrohr und die Erwärmung der von den abgelenkten Elektronen getroffenen Röhrenteile sehr störend bemerklich.

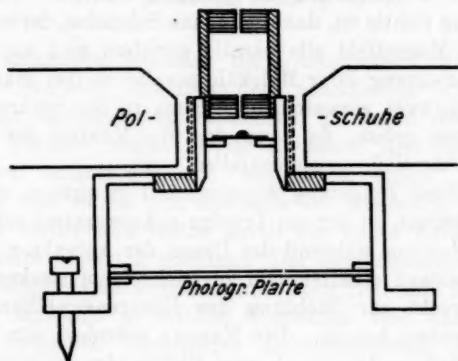


Fig. 1

Die Stromstärke in dem verwendeten, nach Art des Siegbahn-schen gebauten Metallröntgenrohrs mit Cu-Antikathode darf daher bei den Aufnahmen mit Magnetfeld nicht über 10 Milli-ampere gesteigert werden bei einer Betriebsspannung von 30 Kilovolt. Trotzdem werden in zwei Stunden ausreichend exponierte Aufnahmen erhalten.

1) Das Bakelit wurde mir von der Bakelite G. m. b. H. Berlin auf Anfrage in Rundstab- und Plattenform in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt. Es bearbeitet sich etwa wie Bernstein und bleibt bis etwa 300° C ganz unverändert. Auch seine Isolationsfähigkeit ist gut, so daß es sich vorteilhaft zum Bau von Kondensatoren verwenden läßt, die so hohen Temperaturen ausgesetzt sind, daß sich die Verwendung von Hartgummi verbietet. Der Firma sei auch an dieser Stelle für ihr Entgegenkommen vielmals gedankt.

Zwei solche Aufnahmen sind in den Figg. 2 und 3 (Taf. IV) reproduziert. Fig. 2 ist ohne Magnetfeld aufgenommen und zeigt den „amorphen Ring“ genau wie die Hückelschen Aufnahmen. Auf Fig. 3 ist der Ring in einem Magnetfeld von etwa 3000 Gauss gemäß der Erwartung in zwei Teile senkrecht zu der durch einen Pfeil gekennzeichneten Richtung des Magnetfeldes aufgespalten. Dadurch ist die Einstellung der Teilchen einer nematischen Schmelze im Magnetfeld erstmalig direkt nachgewiesen.

Debye¹⁾ spricht anlässlich des Fehlens des elektrischen Effektes bei paramagnetischen Dipolgasen, bei denen elektrisches und magnetisches Moment nicht aufeinander senkrecht stehen, sowie anlässlich des negativen Ausfalles des Szivessyschen²⁾ Versuches, die nach der Bornschen Dipoltheorie bei magnetischer Richtung einer anisotropen Schmelze zu erwartende freie elektrische Ladung nachzuweisen, die Vermutung aus, daß man sich die paramagnetische Einstellung vielleicht nicht so konkret als Einstellung der Moleküle selbst vorstellen dürfte. Diese Vermutung wird für die nematischen Schmelzen durch diese Aufnahmen widerlegt. Wenn also die Szivessysche Versuchsanordnung als geeignet gelten darf, eine eventuell entstehende freie Ladung nachzuweisen, dann spricht der negative Ausfall seines Versuches jedenfalls gegen die Bornsche Dipoltheorie und für die oben skizzierte „Kristalltheorie“. Denn nach dieser Vorstellung ist kein elektrischer Effekt bei der Einstellung der nematischen Elemente zu erwarten.³⁾

Eine weitere Bedeutung haben die Aufnahmen insofern, als sie eine Möglichkeit bieten, die Vorstellungen der „Kristalltheorie“ bezüglich des magnetischen Richtungsvorganges nachzuprüfen.⁴⁾ Das Verhältnis der Intensitäten des Ringes in der Richtung des magnetischen Feldes und senkrecht dazu ist nämlich ein unmittelbares Maß für den Grad der Vollständigkeit der magnetischen Orientierung. Auf Fig. 3 ist die Intensität des Ringes in der Richtung des Feldes bereits Null.

1) P. Debye, Ztschr. f. Phys. 36. S. 300. 1926.

2) G. Szivessy, Ztschr. f. Phys. 34. S. 474. 1925.

3) L. S. Ornstein, Ztschr. f. Phys. 35. S. 394. 1926.

4) Diesen Hinweis verdanke ich Hrn. Prof. Ornstein.

Das bedeutet, daß in bester Übereinstimmung mit den dielektrischen Messungen des Verfassers¹⁾ die Einstellung der Teilchen bei 3000 Gauss schon merklich vollständig ist. (Aufnahmen bei geringeren Feldstärken und ihre photometrische Auswertung sind in Aussicht genommen.)

Der Zusammenhang der Teilchen der nematischen Schmelzen mit den festen Kristallen

Die Aufnahmen van der Lings ergaben keinen Unterschied des Röntgenbildes eines in gewöhnlicher Weise aus der nematischen Schmelze auskristallisierten Präparates p-Azoxyanisol und eines anderen, bei dessen Herstellung die Schmelze bis zum Erstarren einem starken Magnetfeld ausgesetzt blieb. Obgleich es also danach den Anschein hat, als ob zwischen der Lage der Teilchen der nematischen Schmelze und der der festen Kristalle kein Zusammenhang besteht, wurden der Wichtigkeit des Problemcs wegen hier noch einmal derartige Untersuchungen angestellt, und zwar nach der Debyeschen Methode in einer Kamera von 38 mm Radius mit Cu-K-Strahlung.

Fig. 4 (Taf. IV) zeigt das Bild eines aus Kristallpulver gepreßten Stäbchens. Das für alle organischen Substanzen vom Benzol angefangen typische Fehlen von Ringen größerer Radien, das wohl durch den Aufbau der Moleküle bedingt ist, ist hier ganz besonders scharf ausgeprägt. Auf Grund dieses Bildes und einer Drehaufnahme eines einzelnen Kristalles um die *b*-Achse (Fig. 5, Taf. IV) (p-Azoxyanisol kristallisiert monoklin mit $\beta = 107^\circ 34'$ nach Groth), kann eine quadratische Form aufgestellt werden mit den Kantenlängen $a = 10,18$, $b = 7,74$, $c = 16,72$ Ångströmeinheiten. Aus dem nach der Schwebemethode zu 1,348 bestimmten spezifischen Gewicht folgt dann für die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle die Zahl 4,00. Das Achsenverhältnis weicht danach mit 1,32:1:2,21 erheblich von dem von Groth angegebenen 1,37:1:1,86 ab, während der Wert für β bestätigt wird. Dieses Ergebnis sei hier vorläufig mitgeteilt; auf eine genaue Bestimmung der Kristallstruktur wurde im Rahmen dieser Arbeit kein Wert gelegt.

1) W. Kast, a. a. O.

Wird das Stäbchen dagegen nicht aus Kristallpulver gestopft, sondern in einem Messingröhrchen gegossen und dann herausgestoßen, dann zeigt sich ein ganz anderes Bild. Fig. 6 (Taf. V) stellt eine Aufnahme eines solchen, in einem Röhrchen von etwa 1 mm Weite gegossenen Stäbchens dar. Die Ringe sind jetzt nur noch in den beiden seitlichen Quadranten ausgebildet als Folge der Wirkung der Rohrwandung auf die Wachstumsrichtung der festen Kristalle. Sehr interessant ist die Gegenüberstellung dieser Aufnahme mit dem Drehdiagramm eines einzelnen Kristalles um die *c*-Achse (Fig. 7, Taf. V). Auch hier liegen die Reflexe alle innerhalb eines horizontalliegenden Doppelkegels, und sogar der Kegelwinkel ist derselbe. Zugleich zeigt der kleine Schichtlinienabstand auf diesem Diagramm die Länge der *c*-Achse an. Aus dem Vergleich der beiden Aufnahmen folgt unmittelbar, daß die Kristalle in dem Röhrchen vorwiegend mit der *c*-Achse parallel zur Rohrachse wachsen. Doch ist diese Einstellung natürlich nicht streng ausgeprägt. Auch eine Drehaufnahme eines Kristalles um die von der *c*-Achse nur etwa 17° abweichende Senkrechte auf der *a, b*-Ebene zeigt keine Reflexe, die außerhalb des Doppelkegels der Fig. 6, Taf. V fallen.

Fig. 8 (Taf. V) ist das Röntgenbild eines Stäbchens, das in demselben Röhrchen gegossen wurde, aber bis zum Erstarren einem starken, zur Rohrachse parallelen Magnetfeld ausgesetzt war. Das Bild ist von dem anderen wenig verschieden und zeigt deutlich den überwiegenden Einfluß der Rohrwandung. Deshalb wurde nun ein Messingrohr von etwa 10 mm Weite mit flüssigem p-Azoxyanisol gefüllt und genau wie das vorige im Magnetfeld erstarren lassen. Das Röntgenbild der Fig. 9 (Taf. V) wurde dann an einem Stäbchen erhalten, das aus der Mitte dieses Zylinders herausgeschnitten war. Dieses Bild zeigt nun ganz deutlich eine Orientierung der Kriställchen. Die Debyekreise sind zu Punkten aufgelöst, d. h. jede Fläche kommt nur in ganz bestimmten Stellungen zur Reflexion. Die geringe Verwaschung der Interferenzpunkte in einer schmalen Zone in der Horizontalen des Bildes läßt aber selbst in der Mitte des dicken Rohres noch einen Einfluß der Rohrwandung auf die Wachstumsrichtung der Kristalle erkennen. Abgesehen davon liegen die Kristalle hier

aber alle parallel und natürlich so, daß die Moleküle parallel zur Achse angeordnet sind. Man kann also aus dieser Aufnahme auch auf die Lage der Moleküle zu den Kristallachsen schließen. Vorläufige Versuche zeigen, daß die Richtung der Moleküle mit der a, b -Ebene einen Winkel bildet, der den rechten Winkel um etwa den doppelten Betrag überschreitet wie der Winkel β .

Jedenfalls aber ist bewiesen, daß aus einer orientierten nematischen Schmelze auch ein orientiertes polykristallines Präparat entsteht. Die Kriställchen sind dabei anscheinend sehr klein. Das Präparat ist geradezu sandig. Zugleich erscheint auch der negative Ausfall der Versuche von van der Lingen, erklärt durch die starke störende Wirkung der Wandungen, von denen das Präparat eingeschlossen ist. Denn van der Lingen benutzte Präparate von nur $\frac{1}{2}$ mm Dicke.

Schon der umgekehrte Zusammenhang, der in der Beobachtung Lehmanns¹⁾ zum Ausdruck kommt, daß unter dem Polarisationsmikroskop die kristallinische und die nematische Phase das gleiche Aussehen zeigen, also den festen Kristallen in der anisotropen Schmelze homogene Gebiete entsprechen, legt die Vermutung einer Analogie zwischen den Elementen der nematischen Schmelzen und den ungestörten Gitterblöcken der Kristalle nahe, die nun durch diese Röntgenuntersuchungen erheblich an Sicherheit gewinnt.

Auch ein fester Kristall ist nämlich aus Elementen von den gleichen Dimensionen aufgebaut. Das ist das Ergebnis von Untersuchungen über die Schärfe der Röntgenspektrallinien.²⁾ Danach kann ein noch so gut ausgebildeter Kristall im allgemeinen nicht in seiner ganzen Ausdehnung durch eine bloße sehr häufige Parallelverschiebung der Elementarzelle entstanden gedacht werden. Eine solche translatorische Identität gilt vielmehr nur in kleinen, ungefähr 10^5 Moleküle umfassenden Bereichen, die in *fast* genau gleicher Orientierung den ganzen Kristall mosaikartig aufbauen.

Man kann sich nun die nematische Phase als eine Zwischenform zwischen der kristallinisch-festen und der amorph-

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 41. S. 525. 1890.

2) H. Mark, Naturwissenschaften 13. S. 1042. 1925.

flüssigen in dem Sinne vorstellen, daß bei Verbindungen eines ganz bestimmten chemischen Types, der durch eine lange, wenig verzweigte Form der Moleküle charakterisiert ist, am Schmelzpunkt wohl das Kristallgitter, aber damit noch nicht jeder Zusammenhang zwischen den Molekülen gelöst wird. Vielmehr scheinen dann jedesmal *die* Moleküle, die vorher einen ungestörten Gitterblock gebildet haben, also im festen Zustand bereits durch eine gewisse Zusammengehörigkeit ausgezeichnet waren, noch in bloßer paralleler Lage verknüpft zu bleiben und so die Elemente der nematischen Schmelze zu bilden. Man kann diese Elemente dann wohl eine Art Kristalle nennen, natürlich nicht im Sinne eines regelmäßigen gitterartigen Aufbaues, aber doch in dem Sinne eines kristallähnlichen Zusammenhanges ihrer Moleküle, der erst bei einer zweiten, höheren Temperatur diskontinuierlich gelöst wird. Es ist klar, daß daraus der Zusammenhang zwischen der Orientierung der nematischen und der kristallinen Elemente (Mosaikkristalle) notwendig folgt, der nun in beiden Richtungen des Überganges nachgewiesen ist.

Die andere, „smektische“¹⁾ Form des mesomorphen Zustandes ist entsprechenden Untersuchungen nicht zugänglich, da auf sie ein magnetisches oder elektrisches Feld keine Richtwirkung ausübt. Sie fügt sich aber dem Rahmen einfach ein als eine Form höherer Symmetrie, indem dort die Moleküle in den Elementen nicht nur parallel, sondern noch wenigstens in einer Dimension regelmäßig angeordnet sind. Das macht sich geltend in einer starken Anomalie der Oberflächenspannung in einer Richtung und auch im Röntgenbild, das nach de Broglie und Friedel²⁾ drei scharfe Interferenzen zeigt, die den drei ersten Ordnungen der einen durch die Länge der Moleküle gegebenen Periode entspricht. Diese über die parallele Anordnung der Moleküle hinausgehende Ordnung wird bei einer ganz bestimmten Temperatur ebenfalls diskontinuierlich zerstört, wobei dann die Substanz häufig erst in die nematische Form oder aber auch direkt in die amorphe Form übergeht. Interessant ist übrigens noch die Tatsache,

1) M. G. Friedel, a. a. O.

2) M. de Broglie u. M. G. Friedel, Compt. rend. 176. S. 738. 1923.

die Friedel in der zitierten Abhandlung über den mesomorphen Zustand der Materie erwähnt, daß die Skala der vier möglichen Zustände der Materie: kristallinisch \rightarrow mesomorph I (smektisch) \rightarrow mesomorph II (nematisch) \rightarrow amorph nicht nur mit steigender Temperatur durchlaufen wird, sondern gelegentlich auch beim Lösen geeigneter Substanzen mit wachsendem Wasserzusatz beobachtet wird.

Zusammenfassung

Das Röntgenbild der magnetisch gerichteten nematischen Schmelze des p-Azoxyanisols besteht aus zwei verwaschenen Interferenzmaximen in der Senkrechten zur Feldrichtung. Es findet in der Orientierung der Elemente der Schmelze mit der Längsrichtung ihrer parallelen Moleküle parallel zu den Kraftlinien seine volle Erklärung.

Das Röntgenbild eines polykristallinen Präparates, das unter möglichster Vermeidung des Einflusses der Gefäßwand auf die Wachstumsrichtung der Kristalle aus einer magnetisch orientierten Schmelze gewonnen ist, zeigt eine vollständige Orientierung der Kriställchen.

Da aus optischen Beobachtungen der entsprechende Zusammenhang beim entgegengesetzten Übergang bereits bekannt ist, und die Zahl der Moleküle eines Elementes einer nematischen Schmelze nach anderen Untersuchungen des Verfassers¹⁾ mit der Zahl der Moleküle in einem ungestörten Gitterbereich eines Kristalles übereinstimmt, wird die Ansicht vertreten, daß zwischen den Mosaikteilchen eines Kristalles und den „Schwarkristallen“ einer nematischen Schmelze (bzw. einer mesomorphen Schmelze überhaupt) ein genetischer Zusammenhang besteht.

1) W. Kast, a. a. O.

(Eingegangen 12. April 1927)

7. Untersuchung
einiger wäßriger Elektrolytlösungen nach der
Fürthschen Ellipsoidmethode;
von R. Pechhold

(Aus dem Institut für theoretische Physik der deutschen
 Universität in Prag)

§ 1. Ziel der Untersuchung

In neuerer Zeit ist von verschiedenen Seiten versucht worden, eine Theorie der Elektrolytlösungen auf Grund der elektrischen Kraftwirkungen zwischen den Ionen und den Molekülen des Lösungsmittels aufzustellen.¹⁾ Hierbei hat es sich gezeigt, daß ein inniger Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten einer solchen Lösung und ihrer Konstitution besteht, so zwar, daß es möglich ist, aus den gemessenen Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen wichtige Rückschlüsse auf ihre Konstitution zu ziehen.

Es sind daher auch zahlreiche Versuche unternommen worden, bei Elektrolytlösungen die DEK. in Abhängigkeit von ihrer Konzentration zu messen.²⁾ Trotz unleugbarer großer Erfolge dieser Untersuchungen muß man doch sagen, daß sie alle bisher das Problem nur unvollkommen zu lösen vermochten. Der Grund hierfür liegt erstens darin, daß fast alle verwendeten Methoden Kapazitätsmethoden sind, d. h. sie suchen die DEK. durch Bestimmung der Kapazität eines mit dem betreffenden Dielektrikum gefüllten Kondensators zu messen. Nun ist es klar, daß alle diese Methoden, wenn das Dielektrikum auch eine Leitfähigkeit besitzt, nur dann erfolgreich sein können, wenn nicht in konstanten Feldern, sondern mit

1) In erster Linie handelt es sich hier um die Arbeiten von Debye und Hückel und von Bjerrum; zusammenfassende Darstellungen und Literaturübersicht: E. Hückel, *Erg. der ex. Naturwissenschaften* 3. 1924; N. Bjerrum, *Erg. d. exakt. Naturw.* 5. 1926.

2) Literaturübersicht bei O. Blüh, *Phys. Ztschr.* 27. S. 226. 1926.

Wechselfeldern operiert wird, deren Frequenz so gewählt ist, daß die Relaxationszeit des Kondensators gegenüber der Schwingungsdauer τ der elektrischen Schwingung groß ist.

Man kann leicht ableiten, daß sich die Relaxationszeit ϑ durch die Lichtgeschwindigkeit c , die Leitfähigkeit σ und die DEK. ε der untersuchten Substanz durch die Formel

$$\vartheta = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma c^2}$$

ausdrückt. Soll die Messung noch durchführbar sein, so muß ϑ mindestens die Größenordnung $\tau/2$ haben, oder als Maximum für die Wellenlänge der zu der elektrischen Schwingung gehörigen elektromagnetischen Welle ergibt sich

$$(1) \quad \lambda_m = \frac{\varepsilon}{2\pi\sigma c}.$$

Man sieht, daß λ_m cet. par. der Leitfähigkeit der Substanz verkehrt proportional ist. Für wäßrige Lösungen kann ε annähernd gleich 80 gesetzt werden und man findet beispielsweise für eine konzentriertere Elektrolytlösung $\sigma = 0,1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ für die Wellenlänge der zu verwendenden Schwingung als oberen Grenzwert etwa 5 cm.

Nun muß man doch im allgemeinen erwarten, daß die DEK. einer jeden Substanz eine Abhängigkeit von der Frequenz aufweist, steht doch die DEK. nach der Maxwellschen Theorie in unmittelbarer Beziehung zum Brechungsquotienten. Es ist daher durchaus verfehlt, wie es in der Literatur fast regelmäßig sich findet, von DEK. einer Substanz schlechthin, ohne Angabe über die Frequenz zu sprechen, und zu erwarten, daß Messungen mit verschiedener Frequenz dieselben Werte ergeben werden, ganz ebenso wie es verfehlt wäre, von dem Brechungsexponenten einer Substanz schlechthin, ohne Angabe der Farbe zu sprechen, auf die er sich bezieht. Daß auch im Gebiete der langen elektrischen Wellen eine solche Abhängigkeit der DEK. von der Wellenlänge besteht, ist einerseits durch die Arbeiten von Debye¹⁾ über die anomale Dispersion in Dipolsubstanzen theoretisch begründet worden, andererseits bestehen

1) Vgl. P. Debye, „Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften“, Bd. 5 d. Handb. d. Radiologie“, Leipzig 1924.

auch experimentelle Hinweise hierauf; so hat z. B. Errera¹⁾ die DEK. einer gealterten V_2O_5 -Lösung von 1,2 Promille in Abhängigkeit von der Wellenlänge untersucht und findet, daß dieselbe von $\lambda = 1008$ m bis $\lambda = 298$ m von $\epsilon = 392$ bis $\epsilon = 125$ abnimmt. Ferner untersuchten Fürth und Blüh²⁾ dieselbe bei einer Wellenlänge von 70 cm und fanden $\epsilon = 88$, diese Substanz zeigt also in dem betrachteten Wellengebiet eine sehr große Dispersion; ferner haben zahlreiche Forscher an Wasser und an wäßrigen Lösungen im Wellengebiet von etwa 100 bis 20 m ausgesprochene Bandenspektren aufgefunden.³⁾

Aus dem obigen geht hervor, daß man zur einwandfreien Erforschung einer Lösung in bezug auf ihre DEK. im Gebiete der langen elektromagnetischen Wellen eine Methode verwenden muß, die im Gegensatz zu den Kapazitätsmethoden innerhalb eines sehr weiten Frequenzbereiches bis herab zu sehr langsamen Schwingungen des technischen Wechselstromes unabhängig von der Leitfähigkeit der Lösung die Messung ihrer DEK. gestattet. Dies ist im Prinzip mit Hilfe der sogenannten Kraftwirkungsmethoden möglich, die darauf beruhen, daß die Kraft eines elektrischen Feldes auf einen in dem zu untersuchenden Dielektrikum befindlichen Körper zur Messung gelangt, woraus sich dann auf die DEK. des Dielektrikums schließen läßt. Da diese Kraft im allgemeinen von den DEK. des Körpers und des umgebenden Mediums und von den Leitfähigkeiten dieser beiden Substanzen abhängen wird, muß die zu wählende Anordnung so beschaffen sein, daß man diese vier Größen einzeln in Evidenz setzen kann.

Diese Bedingung ist bei der von Fürth⁴⁾ angegebenen Ellipsoidmethode erfüllt, wo sie sich rechnerisch vollständig erfassen lassen, im Gegensatz zu anderen älteren, auf einem ähnlichen Prinzip beruhenden Methoden. Das Prinzip der Methode ist das folgende:

Ein aus zwei parallelen, vertikalen Metallplatten gebildeter

1) J. Errera, Koll.-Ztschr. 31. S. 53, 1922; 32. S. 157 u. 373. 1923.

2) R. Fürth u. O. Blüh, Koll.-Ztschr. 34. S. 259. 1924.

3) U. a. R. Colley, Phys. Ztschr. 10. S. 471 u. 657. 1909; 11. S. 324. 1910; R. T. Lattey, Phil. Mag. 41. S. 829. 1911; R. Weichmann, Phys. Ztschr. 22. S. 535. 1921; G. Mie, Phys. Ztschr. 27. S. 792. 1926.

4) R. Fürth, Ztschr. f. Phys. 22. S. 98. 1924.

Plattenkondensator wird mit der Flüssigkeit, deren DEK. bestimmt werden soll und die eine beliebige Leitfähigkeit haben kann, gefüllt. Zwischen den Platten ist an einem dünnen Faden ein aus einer beliebigen festen Substanz hergestelltes abgeplattetes Rotationsellipsoid eingehängt derart, daß seine Rotationsachse horizontal steht und mit der Feldrichtung einen Winkel ϑ einschließt. Legt man nun an die Platten ein konstantes oder Wechselfpotential an, das im Kondensator ein elektrisches Feld von der Stärke E erzeugt, so wird auf das Ellipsoid ein Drehmoment D ausgeübt, das die Rotationsachse senkrecht auf die Plattenebenen zu stellen sucht, vom Betrage

$$(2) \quad D = E^2 \cdot A \cdot \sin 2\vartheta \cdot \varepsilon,$$

worin ε die DEK. der Flüssigkeit bezeichnet und A eine Größe ist, die von der geometrischen Gestalt des Ellipsoids und von den Leitfähigkeiten desselben und der Flüssigkeit, nicht aber von der DEK. der Ellipsoids substanz abhängt. Da man diese Größen leicht experimentell bestimmen kann, ist man also imstande, durch Messung des Drehmomentes D die DEK. der zu untersuchenden Flüssigkeit zu bestimmen, was durch Beobachtung des Drehungswinkels α ermöglicht ist, um den sich das Ellipsoid unter der gleichzeitigen Wirkung des Feldes und der Torsion des Aufhängesfadens aus seiner Ruhelage dreht.

Für den Fall, daß die Flüssigkeit ein Elektrolyt und das Ellipsoid ein Metall ist, so daß die Leitfähigkeit des letzteren gegenüber der ersteren groß ist, vereinfacht sich die Beziehung (2) insofern, als A dann nur noch von den Dimensionen des Ellipsoids abhängt und daher für einen gegebenen Apparat eine Konstante ist. Hat man also den Apparat einmal mit einer geeigneten Eichsubstanz geeicht (zweckmäßigerweise mit Luft $\varepsilon = 1$), dann kann man aus den gemessenen Drehwinkeln α sofort die zugehörigen ε berechnen.

Da die Formel (2) nur E^2 enthält, sieht man, daß man sie auch für Wechselfelder anwenden kann; statt E^2 hat dann das Quadrat der Effektivspannung $E_{\text{eff.}}^2$ zu treten. Die Frequenz des Wechselfeldes geht in die Formel nicht ein, so daß man also innerhalb des Geltungsbereiches der Formel mit beliebigen Frequenzen arbeiten kann, wie wir es schon gefordert haben. Praktisch hat man bei Versuchen mit Elektrolyten als untere

Grenze jene Frequenz zu betrachten, unterhalb derer die während einer Halbperiode an den Elektroden und am Ellipsoid abgesetzten Zersetzungsprodukte der Elektrolyse nicht in der nächsten Halbperiode wieder rückgebildet werden.¹⁾ Der Gültigkeitsbereich der Formel (2) erstreckt sich über das gesamte Frequenzgebiet, in dem die Vorgänge im Kondensator noch quasistationär sind. Daraus folgt praktisch auch ein oberer Grenzwert für die zu verwendende Frequenz bis zu Wellen, deren Wellenlänge schon merklich der Größenordnung der Plattendimensionen nahe kommen. Für die im folgenden beschriebene Apparatur dürfte sich der brauchbare Frequenzbereich von 50 bis $5 \cdot 10^7$ Perioden/Sek. erstrecken, also über etwa 20 Oktaven elektrischer Schwingungen.

Mit der oben beschriebenen Methode hat bereits vor einiger Zeit Fürth²⁾ einige provisorische Messungen an Elektrolytlösungen in Wasser angestellt, deren Resultate im wesentlichen so lauten, daß mit wachsender Konzentration die DEK. einer NaCl-Lösung zunächst abnimmt, dann durch ein Minimum hindurchgeht und hierauf wieder ansteigt, und zwar bis zu Werten, die höher sind als die DEK. des Lösungsmittels. Ferner zeigten seine Messungen eine scheinbare Abhängigkeit der gemessenen DEK. von der angelegten Spannung. Auf die nähere Besprechung dieser Ergebnisse und ihre Beziehung zu den eigenen Messungsergebnissen und zu denen der anderen Autoren, die mit anderen Methoden gearbeitet haben, kommen wir später im § 3 eingehend zurück.

Es erschien nun wünschenswert, mit der Ellipsoidmethode, welche, wie wir oben gezeigt haben, alle Bedingungen zur Untersuchung der DEK. von Elektrolyten erfüllt, die Fürth'schen Messungen zu wiederholen, und zwar mit einer verbesserten Anordnung, die gewisse Fehlerquellen der ersten Methode vermeidet, und sie auf ein größeres Material auszuweiten. Auf eine freundliche Anregung und mit Unterstützung von Hrn. Fürth habe ich mich dieser Aufgabe unterzogen

1) Hierbei ist stillschweigend vorausgesetzt, daß durch geeignete Maßnahmen die Polarisation der Elektroden durch die Ionen der Lösung so weit herabgedrückt ist, daß keine Fehler durch „Polarisationskapazität“ eintreten. Vgl. S. 440, Anm. 1.

2) R. Fürth, Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924.

und zwar zunächst, um eine möglichst große Annäherung an den statischen Fall zu gewinnen, mit einer sehr kleinen Frequenz, nämlich mit 50 Perioden/Sek.

Die Untersuchung mußte in diesem Stadium aus äußeren Gründen unterbrochen werden, soll aber in nächster Zeit auf weitere Substanzen ausgedehnt und vor allem mit Verwendung höherer Frequenzen in einem möglichst großen Frequenzintervall wiederholt werden.

§ 2. Beschreibung der Versuchsanordnung

Wir gehen nun an die Beschreibung der verwendeten Apparatur, deren Gesamtansicht die Fig. 1 darstellt. Sie besteht im wesentlichen aus den folgenden Teilen:

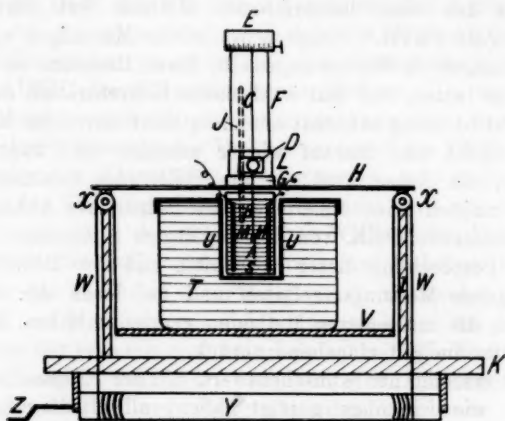


Fig. 1

- a) der Aufhängevorrichtung mit dem Ellipsoid,
 - b) dem Kondensator mit den zugehörigen Teilen,
 - c) der optischen Einrichtung zur Ablesung der Beobachtungen,
 - d) der elektrischen Anordnung.
- a) Aus der Formel (29) der bezogenen Abhandlung von Fürth¹⁾ geht hervor, daß *cet. par.* das Drehmoment auf das Ellipsoid um so größer ist, je größer das Verhältnis seiner

1) R. Fürth, Ztschr. f. Physik 22. S. 106. 1924.

Achsen ist, d. h. je stärker abgeplattet es ist, je mehr es also das Aussehen einer flachen Scheibe besitzt. Dennoch wäre es, selbst bei einem sehr großen Achsenverhältnis verfehlt, das Ellipsoid durch eine ebene Kreisplatte ersetzen zu wollen, da sonst an dem Aufhängekörper ganz andere Randbedingungen herrschen und das Drehmoment nicht mehr der Formel (2) genügen würde. Ferner wird bei gleichem Drehmoment der Winkel α um so größer sein, je kleiner das Torsionsmoment des Aufhängefadens ist, d. h. je dünner und länger er ist; dazu muß aber, damit der Faden das Gewicht des Ellipsoids aufhält, dieses selbst möglichst klein gewählt werden. Die genaue Diskussion ist a. a. O. dargestellt.

Die Messungen von Fürth¹⁾ wurden mit einem Ellipsoid aus Nickel ausgeführt. Da es nicht ausgeschlossen schien, daß an der Grenzfläche Nickel-Elektrolyt beim Stromdurchgang Polarisation eintritt, die die Messung verfälschen könnte, wurde das Ellipsoid aus Platin hergestellt, und zwar gelang es nach vielen fehlgeschlagenen Versuchen, einen annähernd ellipsoidförmigen Körper aus Platin durch Schleifen auf der Drehbank mit Hilfe genau gebohrter Messingschleifringe und feinem Schmirgelpulver anzufertigen. Die Dimensionen des erhaltenen Ellipsoids waren: doppelte Rotationsachse $2a = 0,02$ cm, doppelte zweite Achse $2b = 0,8$ cm, das Achsenverhältnis also $x = b/a = 40$. Das Gewicht des Körpers betrug 0,135 g. Aus den geometrischen Dimensionen erhält man mit Benützung des bekannten spezifischen Gewichts des Platins, das Gewicht 0,143 g. Die kleine Differenz zeigt, daß die Ellipsoidgestalt annähernd erreicht ist. Um die störenden Polarisationerscheinungen sicher zu beseitigen, wurde ferner nach erfolgter Aufhängung das Ellipsoid mit Platinmohr elektrolytisch in bekannter Weise gut überzogen.

Das Ellipsoid *A* wurde mit einer Spur Acetonkitt am unteren Ende einer dünnen Glaskapillare *B* von 11 cm Länge angebracht, die wiederum, wie Fig. 2 zeigt, an einem Quarzfaden *C* von 17,5 cm Länge und 0,0017 cm Durchmesser befestigt war. Auf der Glaskapillaren war zur bequemen opti-

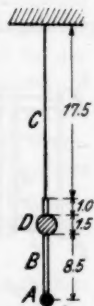


Fig. 2

1) R. Fürth, Physikal. Ztschr. 25. S. 676. 1924.

schen Ableitung des Ausschlageswinkels ein dünner Spiegel *D* von 15 mm Durchmesser angebracht, der durch Versilbern eines mikroskopischen Deckglases gewonnen worden war, und zwar derart, daß die Spiegelebene mit der Rotationsachse des Ellipsoids einen Winkel von annähernd 45° einschloß. Das ganze an dem Quarzfaden angehängte System wog insgesamt 0,215 g, so daß der Quarzfaden eine Belastung von etwa 240 kg/cm^2 auszuhalten hatte. (Die Zerreißfestigkeit des Quarzes beträgt etwa 1500 kg/cm^2 .) Der Quarzfaden war in seinem oberen Ende an einem Torsionskopf (*E* der Fig. 1) aus Messing befestigt, der auf ein Glasrohr *P* von 5 cm Durchmesser aufgesetzt war. Das Glasrohr fußte in einer Messingfassung *G* (Fig. 1), die auf einer Eternitplatte *H* aufgeschraubt war. Die Eternitplatte ruhte auf den zwei Seitenbrettern *I*, die mit der Grundplatte *K* fest verbunden waren. Die Platte *H* hatte natürlich unterhalb der Fassung *G* einen entsprechenden kreisförmigen Ausschnitt, um das Drehsystem und den Faden hindurchführen zu können. Zwei Teile *L* des Mantels von *G* waren kreisförmig ausgeschnitten und die Öffnungen mit Glasplatten verschlossen, um durch dieselben den Spiegel des Drehsystems beobachten zu können. Die Teile selbst waren abnehmbar eingerichtet, um das System leicht zugänglich zu machen. Mit Hilfe dieser Einrichtung war das Drehsystem leicht zu montieren, vor Erschütterung durch Luftzug geschützt und gegen das Feld einstellbar.

b) Der Kondensator wurde nach verschiedenen fehlgeschlagenen Versuchen schließlich aus zwei Glasplatten M

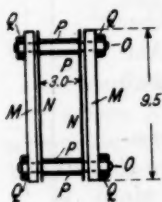


Fig. 3

zu halten, und gleichzeitig die Platinfolie ohne Verwendung eines Kittes an den Glasplatten festzuhalten (vgl. Fig. 3). Über die aus den Plattenlöchern nach außen

vorstehenden Enden der Glasstäbe wurden Gummiringe Q gesteckt, welche die ganze Vorrichtung zusammenhielten. So wurde ein nur aus Glas und Platin bestehender Kondensator hergestellt, der vor allem keine anderen Metalle enthielt, was sich, wie weiter unten noch näher ausgeführt wird, als besonders wichtig erwies. Die Pt-Folien wurden nach Fertigstellung des Kondensators ebenfalls elektrolytisch sorgfältig mit Platinschwarz überzogen. Der Kondensator wurde nun in ein passendes prismatisches Glasgefäß S in vertikaler Stellung eingebracht, das zur Aufnahme der Elektrolytlösung bestimmt war. Am oberen Rande dieses Gefäßes waren zwei Metallklemmen R befestigt, die mit entsprechenden Fortsätzen der Platinfolien in leitender Verbindung standen. An die Klemmen wurde dann die benützte Wechselspannung angelegt.

Um die Temperatur der Flüssigkeit während des Versuches konstant zu halten, wurde das Gefäß S in ein sehr viel größeres Gefäß T aus Glas, das mit Wasser gefüllt war, mit einer geeigneten Tragvorrichtung U aus Messingblech eingehängt. Dieses Wasserbad selbst ruhte wiederum auf einem Brett V als Unterlage. Um ohne Erschütterung des Drehsystems die Flüssigkeit in S leicht auswechseln zu können, war V beweglich an vier Darmsaiten W angebracht, die über die vier Rollen X liefen, und unterhalb von K auf einer Rolle Y aufgewickelt werden konnten. Durch Drehen der Rolle an der Kurbel Z ließ sich S heben und senken und durch eine entsprechende Arretiervorrichtung feststellen. Der Spielraum für die Vertikalbewegung von S war so groß gewählt, daß in der höchsten Stellung das Ellipsoid gerade in der Mitte des Kondensators schwebte und in der untersten Lage ganz aus dem Gefäß herausgezogen war, so daß man so S aus der Haltevorrichtung M herausnehmen und entleeren oder füllen konnte. Die Temperatur in S konnte mit Hilfe des eingeführten Thermometers T , das durch eine entsprechende Bohrung von H gesteckt war, abgelesen werden.

Um Erschütterungen und sonstige Störungen von außen völlig abzuhalten, war das Grundbrett K der Apparatur direkt an der Wand des Laboratoriums angebracht und die Apparatur durch einen darübergestülpten Schutzkasten aus Zinkblech

Skalenteilen s und aus der an die Platten angelegten Spannung V die DEK. ε bestimmen kann, gemäß

$$(3) \quad \varepsilon = \frac{s}{\vartheta^2} \cdot B = \xi \cdot B, \quad \left(\xi = \frac{s}{\vartheta^2} \right)$$

worin B eine Konstante der Apparatur bedeutet. Nennen wir die DEK. des Lösungsmittels (Wasser) ε_0 , das zugehörige ξ : ξ_0 , so ergibt sich hieraus

$$(4) \quad \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\xi}{\xi_0}.$$

Das Verhältnis der DEK. der Lösung zu der des Lösungsmittels ist also einfach gleich dem Verhältnis der entsprechenden ξ .

Die Formel (4) ist in bezug auf zwei Punkte nicht ganz exakt. Erstens nämlich sind die Ausschläge s auf der Skala den Winkeln α nicht genau proportional und zweitens enthält der Faktor B gemäß Formel (2) den Ausdruck $1/\sin 2\vartheta$ als Faktor, wenn ϑ den Winkel zwischen der Ellipsoidachse und der Feldrichtung bedeutet. Dieser Winkel ist für die Ruhelage ϑ_0 gleich 45° gemacht, also $\sin 2\vartheta_0 = 1$. Schlägt aber das System um den Winkel α aus, so wird daraus $\sin 2(\vartheta_0 + \alpha)$.

Der Fehler, den man durch Vernachlässigung dieser beiden Punkte begeht, ist leicht abzuschätzen. Der Ausschlag s ist proportional $\tan 2\alpha$, daher der Fehler bei der Vertauschung von s und α gleich $\frac{\tan 2\alpha - 2\alpha}{2\alpha}$ oder für kleine α : $\frac{4}{3}\alpha^2$. Der Fehler in B durch Vertauschung von ϑ und ϑ_0 beträgt ferner

$$\frac{1}{\sin 2\vartheta_0} - \frac{1}{\sin 2\vartheta} = \frac{\cos 2\alpha - 1}{\cos 2\alpha} \text{ oder wiederum für kleine } \alpha: -2\alpha^2.$$

Der Gesamtfehler in ξ ist die Summe der beiden obigen Ausdrücke, also gleich $-\frac{2\alpha^2}{3} \sim -\frac{1}{6}\left(\frac{s}{l}\right)^2$, wenn l den Abstand des Spiegels von der Skala in Skalenteilen gemessen bezeichnet (für die verwendete Anordnung $l = 40$). Die gemessenen ξ sind also im prozentischen Verhältnis $\frac{1}{6}\left(\frac{s}{l}\right)^2$ zu vergrößern, wenn sie den ε direkt proportional sein sollen. Für die größten hier beobachteten Ausschläge ($s \sim 13$ Skt.) beträgt die Korrektur etwa 2 Proz.

Macht man nun relative Messungen von ε nach Formel (4) bei stets gleichen Spannungen und unterscheidet sich ε von ε_0 nur wenig, wie es bei den im folgenden beschriebenen Messungen der Fall ist, so kann man natürlich auch ohne diese Korrektur auskommen, weil sie für ξ und ξ_0 beinahe gleich groß wird und sich daher weghebt. Für den Vergleich von Messungen bei verschiedenen Spannungen muß jedoch die Korrektur jedenfalls berücksichtigt werden.

Eine Voraussetzung für die Gültigkeit der Formel (4) bildet es, daß die Größen ξ von V unabhängig sind. Daß diese Voraussetzung in der Tat zu Recht besteht, geht aus den Zahlenangaben der 8. bis 10. Spalte von Tab. 1 hervor, in der für zwei Substanzen die ξ für eine Anzahl von Spannungen vor und nach Anbringung der obigen Korrektur eingetragen sind. Man sieht, daß bis auf den letzten Wert bei $V = 30$ Volt (eff.) die ξ sehr genau konstant sind.

Die Meßfehler rühren erstens aus der Ungenauigkeit der Ablesungen, zweitens von Schwankungen des Ausschlages infolge von Strömungen und Temperaturungleichheiten der Lösung, drittens von Temperaturänderungen während der Messung und dadurch bewirkte Änderungen der DEK. und viertens von Veränderungen des Nullpunktes bzw. „Kriechen“ des Drehsystems her.

Der Fehler Eins ist offenbar relativ um so kleiner, je größere Ausschläge ε man beobachtet, d. h. bei je größeren Spannungen man arbeitet. Der Fehler Zwei entsteht dadurch, daß bei hohen Spannungen schon recht starke Ströme (bis zu mehreren Amperes) durch die Flüssigkeit hindurchgehen, dadurch entsteht erstens etwas Gas an den Elektroden und zweitens wird hierdurch die Flüssigkeit beträchtlich erwärmt, und es entstehen kleine, lokale Konvektionsströmungen, die eine ruhige Einstellung verhindern. Durch die Platinierung der Elektroden und des Ellipsoids und durch die Wasserkühlung mit dem umgebenden Wasserbad wurde diesen Störungen gegenüber der früheren provisorischen Meßanordnung von Fürth¹⁾ erfolgreich entgegengearbeitet, so daß sie sich erst bei Leitfähigkeiten über $4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ erheblich

1) R. Fürth, a. a. O.

störend bemerkbar machen.¹⁾ Im allgemeinen sind sie offenbar um so kleiner, je kleiner die Leitfähigkeit der Lösung ist und bei je kleineren Spannungen man arbeitet. Bei den untersuchten Lösungen wurde, um die Meßgenauigkeit genügend groß zu erhalten, bis zu Leitfähigkeiten von $2 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ gearbeitet, nur bei NaCl-Lösung wurde, um die Leistungsfähigkeit der Methode zu prüfen, bis zu der Leitfähigkeit $4 \cdot 10^{-3}$ vorgedrungen. Darüber hinaus dürfte sich die Methode in dieser Form zunächst kaum ohne erhebliche Beeinträchtigung der Genauigkeit ausdehnen lassen.

Um den Fehler, der durch die Änderung der Temperatur hereingebracht wird, abzuschätzen, wurde eine Messung der Temperaturabhängigkeit der DEK. an einer NaCl-Lösung von 0,4 Promille Konzentration im Temperaturbereich von 6° bis 32° durchgeführt (vgl. Tab. 7 und Fig. 8). Daraus ist zu sehen, daß eine Temperaturänderung von 1°C eine relative Änderung der DEK. von 1 Proz. verursacht. Auf Temperaturkonstanz während der Messung ist also sorgfältig zu achten. Die Messungen wurden daher stets so durchgeführt, daß zwischen den einzelnen Messungen genügend lange Pausen eingeschaltet wurden, um die eventuellen Temperaturerhöhungen nach außen abzuleiten.

Um Nullpunktsfehler zu vermeiden, wurde nach jeder Ablesung eines Ausschlages immer wieder eine Ablesung des Nullpunktes vorgenommen, was sich, besonders bei kleinen Ausschlägen, als sehr wichtig herausstellt, da vollkommene Konstanz des Nullpunktes (offenbar infolge der Art der Aufhängung des Ellipsoids) nicht zu erzielen war. Ein systematisches „Kriechen“ des Nullpunktes und des Ausschlages hatte sich bereits bei den früheren Messungen von Fürth bemerkbar gemacht, und war auch anfangs bei meinen Messungen zu beobachten, bevor der Anordnung die oben beschriebene Form gegeben worden war. Nach vielen Bemühungen wurde sichergestellt, daß dieses Kriechen stets auf das Bestehen von Polarisation an den Elektroden und am Ellipsoid zurück-

1) Mit einer Kapazitätsmethode müßte man nach Formel (1) zur Untersuchung einer so leitfähigen Substanz bis zu einer Wellenlänge von höchstens 1 m herabgehen, wobei die Messung aber schon äußerst schwierig wäre!

zuführen ist und stets dann auftritt, wenn außer dem platinieren Platin noch andere Metalle in die Lösung eintauchen. Es wurde dann schließlich die oben beschriebene Anordnung gewählt, in der das Eintauchen von anderen Metallteilen in die Lösung peinlich vermieden war, worauf denn auch die störenden Erscheinungen völlig verschwanden. Hierdurch ist einerseits die Sicherheit gegeben, daß bei unseren Versuchen Polarisationserscheinungen nicht störend eingewirkt haben können¹⁾, andererseits ist gezeigt, daß bei den früheren Versuchen von Fürth solche Erscheinungen z. T. mitgespielt haben und daher die Resultate etwas verfälschen mußten. Wir kommen auf diesen Punkt später nochmals zurück.

Der Vorgang bei den Messungen, der darauf hinzielte, die Fehler auf ein Minimum herabzudrücken, geht am besten aus der folgenden Tab. 1 hervor, die für eine 0,4 Promillelösung von HCl das vollständige Meßprotokoll enthält. Für die anderen Messungen sind dann nur die so erhaltenen Mittelwerte der ξ in die entsprechenden Tabellen eingetragen, die zur Berechnung der DEK. dienen.

Aus der Tab. 1 kann der relative Fehler des Mittelwertes ξ berechnet werden. Er beträgt im Durchschnitt 1,2 Proz., woraus folgt, daß die Messung der DEK. nach unserer Methode mit einem mittleren Fehler von etwa 2,4 Proz. behaftet ist. Die Methode steht also in bezug auf Genauigkeit gegenüber manchen anderen Methoden zurück, welcher Umstand aber von den eingangs aufgezählten Vorteilen reichlich wettgemacht sein dürfte.

In die zweite Spalte der folgenden Tab. 1 wurde auch noch die an dem Amperemeter α abgelesene Stromstärke i (eff.) eingetragen und in der dritten Spalte das Verhältnis i/V , das der Leitfähigkeit proportional ist. Wie zu verlangen, ist diese Größe von der Spannung unabhängig.

Nach dem beschriebenen Vorgang wurden nun an einigen Elektrolytlösungen, und zwar den folgenden: KCl, NaCl, LiCl, HCl und NaOH bei verschiedenen Konzentrationen Messungen

1) Der Fehler der „Polarisationskapazität“ läßt sich nach M. Wien, Wied. Ann. 58. S. 37. 1896 auch rechnerisch abschätzen und ist, für den Fall guter Platinierung von Elektroden und Ellipsoid, für die untersuchten Leitfähigkeiten in der Tat verschwindend klein.

angestellt. Die Resultate entnehmen wir den Tabellen 2 bis 6, die ohne weiteres verständlich sind. Das in der vierten Spalte angegebene σ (exp.) ist aus der Messung von Stromstärke und Spannung und den Dimensionen des Kondensators berechnet;

Tabelle 1

v (Volt)	i (Amp.)	$\frac{i}{v}$	Null- punkt	Ausschl.- Punkt	Ausschlag Skt.	Intervall zwischen 2 Messungen	σ	Korrektur	σ (korr.)
			Skt.						
Wasser $t = 20,5^{\circ}\text{C}$									
10	0,00	—	26,40	24,85	1,55	$\frac{1}{3}$ Min.			
			26,35	24,80	1,55				
			26,40	24,80	1,60				
			26,30	24,80	1,50				
			26,30	24,75	1,55				
			Mittel		1,55				
15	0,07	0,0047	26,30	22,80	3,50	"			
			26,30	22,90	3,40				
			26,30	22,85	3,45				
			26,30	22,80	3,50				
			26,30	22,80	3,50				
			Mittel		3,47				
20	0,10	0,0050	26,30	20,35	5,95	"			
			26,35	20,30	6,05				
			26,30	20,30	6,00				
			26,35	20,30	6,05				
			26,32	20,30	6,02				
			Mittel		6,01				
25	0,13	0,0052	26,40	17,20	9,20	"			
			26,30	17,15	9,15				
			26,35	17,20	9,15				
			26,38	17,18	9,20				
			26,40	17,20	9,20				
			Mittel		9,18				
30	0,15	0,0050	26,40	13,15	13,25	"			
			26,35	13,10	13,25				
			26,40	13,05	13,35				
			26,40	13,00	13,40				
			26,35	13,00	13,35				
			Mittel		13,32				
							1,55	0,00	1,55
							1,54	0,00	1,54
							1,50	0,02	1,52
							1,465	0,081	1,55
							1,475	0,247	1,72
							Mittel 1,58		

Tabelle 1 (Fortsetzung)

v (Volt)	i (Amp.)	$\frac{i}{v}$	Null punkt	Ausschl.- Punkt	Ausschlag Skt.	Intervall zwischen 2 Messungen	σ_r	Korrektur	σ_r (korr.)
KCl 0,4 Promille, $t = 22^\circ \text{C}$									
10	0,25	0,0250	27,40	26,00	1,40	$\frac{1}{2}$ Min			
			27,40	26,00	1,40				
			27,40	25,90	1,50				
			27,50	26,00	1,50				
			27,50	25,90	1,60				
			Mittel	1,48					
15	0,37	0,0246	27,50	24,20	3,30	"			
			27,40	24,00	3,40				
			27,36	23,95	3,40				
			27,40	24,00	3,40				
			27,40	24,15	3,25				
			Mittel	3,35					
20	0,48	0,0240	27,50	21,60	5,90	"			
			27,30	21,60	5,70				
			27,60	21,70	5,90				
			27,50	21,55	5,95				
			27,55	21,60	5,88				
			Mittel	5,88					
25	0,60	0,0240	27,60	18,30	9,30	"			
			27,20	18,20	9,00				
			27,80	18,60	9,15				
			27,90	18,85	9,05				
			27,90	18,90	9,00				
			Mittel	9,10					
30	0,72	0,0260	27,70	14,50	13,20	"			
			27,70	14,80	12,90				
			27,55	14,75	13,00				
			27,90	14,95	12,95				
			28,00	14,95	13,05				
			Mittel	13,02					
							1,444	0,230	1,67
							Mittel 1,53		

$$s/s_0 = 1,53 : 1,58 = 0,97$$

$$s(\text{Wasser} = 80) : 77,5$$

es stimmt mit dem danebenstehenden σ (conc.), das nach den Tabellen von Kohlrausch¹⁾ aus der Konzentration berechnet ist, leidlich gut überein, woraus hervorgeht, daß das Feld, wie es die Theorie verlangt, wirklich annähernd homogen ist. Die siebente Spalte enthält die DEK. der Lösungen, bezogen auf die des Wassers, die achte Spalte die Absolutwerte derselben unter Zugrundelegung des Wertes $\epsilon_0 = 80$ für Wasser. Bei jeder Spannung wurden stets fünf Ablesungen gemacht.

Die Messungen für KCl sind für die Spannungen 10, 15, 20, 25 und 30 Volt ausgeführt, die dazugehörige Wassermessung bildet den Mittelwert aus drei unabhängigen Meßreihen nach Art von Tab. 1. Die Messungen an NaCl beziehen sich auf 15, 20, 25 und 30 Volt bis zu der Konzentration 0,7 Promille, die höheren Konzentrationen konnten nur bis 25 Volt untersucht werden. Die Messungen an LiCl wurden ebenfalls für 15, 20, 25 und 30 Volt durchgeführt. Bei HCl wurde mit 15, 20, 25 und 30 Volt gearbeitet, mit Ausnahme der Messung bei der Konzentration 0,5 Promille, bei der die 30-Volt-Messung wegleiben mußte; dasselbe gilt für NaOH, bei dem zwei unabhängige Meßreihen durchgeführt wurden, die untereinander, wie man sieht, gut übereinstimmen.

Die graphischen Darstellungen der Tabellen sind in den Figg. 5, 6, 7 enthalten.

Tabelle 2

Kaliumchlorid

Konz. in ‰	Normalität	Temp.	$\sigma(\text{exp.}) \cdot 10^4$	$\sigma(\text{c.}) \cdot 10^4$	$\frac{1}{\xi}$	$\frac{\epsilon}{\epsilon_0}$	ϵ
0,0	0,00000	21	—	—	66,3	1,000	80
0,1	0,00134	21	3,0	1,8	67,1	0,986	78,9
0,2	0,00267	22	4,5	3,5	67,0	0,988	79,0
0,3	0,00401	23	6,0	5,2	67,9	0,976	78,1
0,4	0,00535	23	7,2	7,0	68,1	0,971	77,7
0,5	0,00670	24	9,0	8,7	67,0	0,988	79,0
0,7	0,00936	24	10,8	12,2	67,1	0,986	78,9
1,0	0,0134	24	18,0	17,5	65,1	1,016	81,2

1) Landolt-Börnstein, 2. Bd. S. 1089. 5. Aufl. 1923.

Tabelle 3

Natriumchlorid

Konz. in ‰	Normalität	Temp.	$\sigma(\text{exp.}) \cdot 10^4$	$\sigma(\text{c.}) \cdot 10^4$	$\frac{1}{\xi}$	$\frac{s}{s_0}$	ε
Meßreihe I							
0,0	0,00000	21,5—22	—	—	61,5	1,000	80
0,15	0,00256	21 —22	4,05	2,6	64,8	0,947	75,7
0,25	0,00427	21 —22	5,4	4,4	64,6	0,951	76,1
0,35	0,00597	22 —24	7,2	6,1			
0,45	0,00767	21 —23	9,0	7,8	67,2	0,914	73,1
0,70	0,01198	21 —24	11,7	10,8	62,1	0,989	79,1

Meßreihe II

0,0	0,00000	20,5—21	—	—	57,2	1,000	80
1,0	0,01705	20 —22	18,0	17,4	55,3	1,033	82,7
1,5	0,02559	20 —26	24,3	26,1	57,2	1,000	80,0
2,0	0,0341	20 —25	36,0	34,8	55,7	1,025	82,0
2,5	0,0428	20 —25	43,6	43,5	56,1	1,018	81,4

Tabelle 4

Lithiumchlorid

Konz. in ‰	Normalität	Temp.	$\sigma(\text{exp.}) \cdot 10^4$	$\sigma(\text{c.}) \cdot 10^4$	$\frac{1}{\xi}$	$\frac{s}{s_0}$	ε
0,0	0,00000	21,5—22	—	—	61,5	1,000	80
0,15	0,00354	22 —23	4,5	3,3	65,1	0,944	75,7
0,25	0,00590	22 —24	6,3	5,4	66,6	0,922	73,7
0,4	0,00944	22 —26	8,1	8,7	66,2	0,928	74,2
0,5	0,01179	22 —26	9,0	10,9	64,4	0,955	76,5
0,7	0,0165	23 —25	11,7	15,2	60,5	1,015	81,2
1,0	0,0236	22,5—25	18,0	21,8	59,2	1,038	83,0

Tabelle 5

Salzsäure

Konz. in ‰	Normalität	Temp.	$\sigma(\text{exp.}) \cdot 10^4$	$\sigma(\text{c.}) \cdot 10^4$	$\frac{1}{\xi}$	$\frac{s}{s_0}$	ε
0,0	0,00000	20,5—21	—	—	57,2	1,000	80
0,1	0,00274	21 —23	9,0	10,1	62,5	0,951	73,2
0,2	0,00548	21 —25	18,0	20,3	63,6	0,890	71,9
0,3	0,00822	21 —25	25,0	30,4	61,2	0,935	74,7
0,4	0,01096	21 —24	33,0	40,6	57,2	1,000	80,0

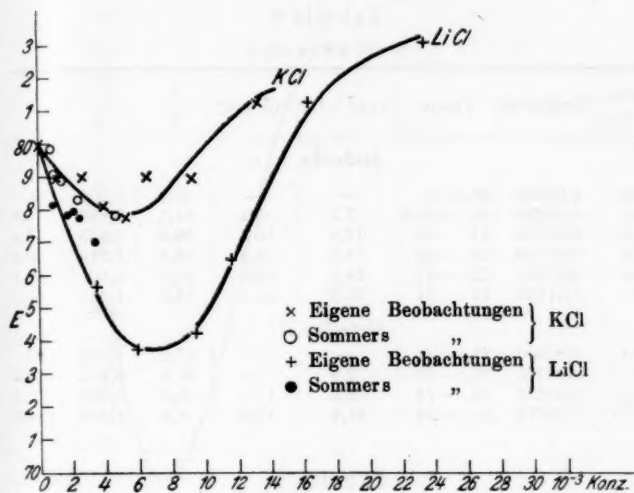


Fig. 5

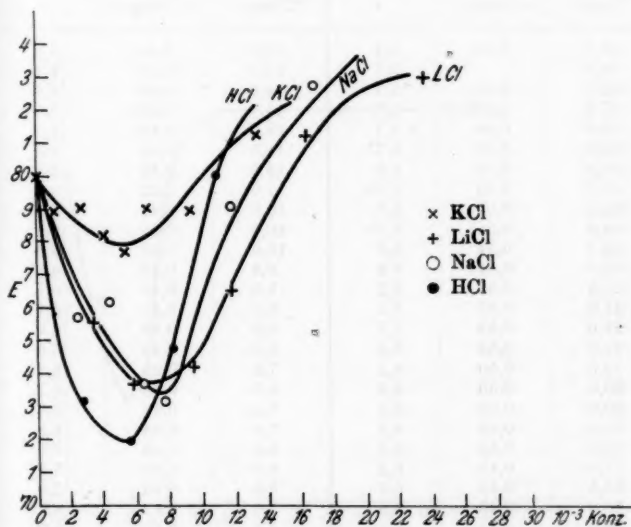


Fig. 6

Tabelle 6
Natronlänge

Konz. in ‰	Normalität	Temp.	$\sigma(\text{exp.}) \cdot 10^4$	$\sigma(\text{c.}) \cdot 10^4$	$\frac{1}{\xi}$	$\frac{s}{s_0}$	s
Meßreihe I							
0,0	0,00000	20,5–21	—	—	57,2	1,000	80
0,1	0,00250	21 — 23,5	7,2	5,1	61,1	0,935	74,8
0,2	0,00500	21 — 25	12,9	10,3	59,9	0,955	76,4
0,3	0,00750	22 — 26	18,0	15,3	56,6	1,010	80,8
0,4	0,01000	22 — 27	24,0	20,3	51,9	1,101	88,1
0,5	0,01250	21 — 24	27,0	25,4	53,8	1,061	85,0
Meßreihe II							
0,0	0,00000	20,5–21	—	—	57,2	1,000	80
0,15	0,00375	20,5–22	9,9	7,6	61,0	0,937	75,0
0,25	0,00625	21 — 24	16,2	12,7	58,4	0,980	78,5
0,35	0,00875	21 — 24	21,6	17,8	54,0	1,058	84,6

Tabelle 7
NaCl 0,4 Promille

Temp.	i (Amp.)	s	Temp.	i (Amp.)	s
32,0	0,65	5,7	15,0	0,43	6,3
29,0		5,7	14,5	0,43	6,3
28,0	0,58	5,7	14,0	0,43	6,6
27,0	0,56	5,8	14,0	0,425	6,5
26,5	0,56	5,7	13,5	0,425	6,5
26,0	0,55	5,75	12,5	0,42	6,6
25,5	0,55	5,8	12,5	0,42	6,6
25,0	0,55	5,75	11,0	0,42	6,7
24,5	0,55	5,7	10,0	0,41	6,6
24,0	0,55	5,75	10,0	0,41	6,8
22,5	0,54	6,0	10,0	0,40	6,8
22,0	0,54	6,2	9,5	0,40	6,8
21,5	0,53	6,2	9,5	0,40	6,7
21,0	0,53	6,0	9,5	0,43	6,9
21,0	0,53	5,9	9,0	0,43	6,9
21,0	0,53	5,9	8,0	0,43	6,8
19,5	0,50	6,2	7,5	0,43	6,7
20,0	0,50	6,5	8,0	0,43	6,7
20,0	0,50	6,1	7,0	0,43	6,8
19,5	0,50	6,3	7,0	0,43	6,9
19,5	0,50	6,2	8,0	0,43	6,9
17,0	0,45	6,2	6,0	0,43	7,1
16,5	0,45	6,5	6,0	0,43	7,0
16,0	0,45	6,6	7,0	0,43	6,9
16,0	0,45	6,3	6,5	0,43	7,0
15,25	0,43	6,5	6,0	0,43	7,1

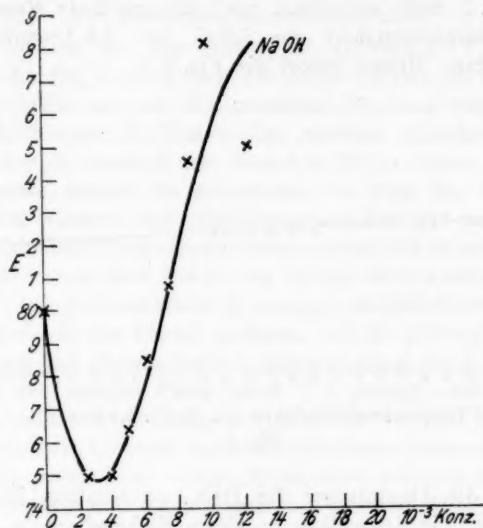


Fig. 7

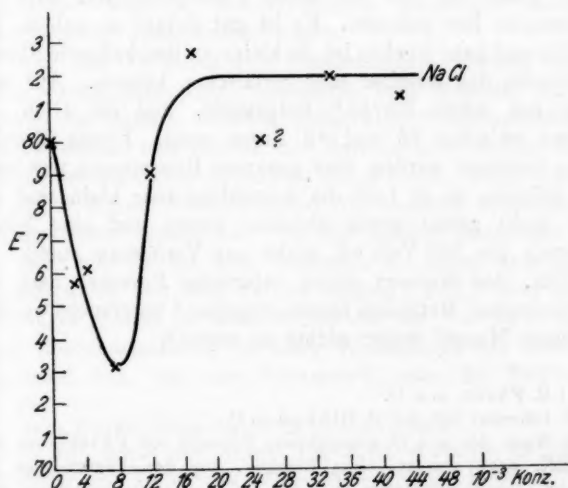
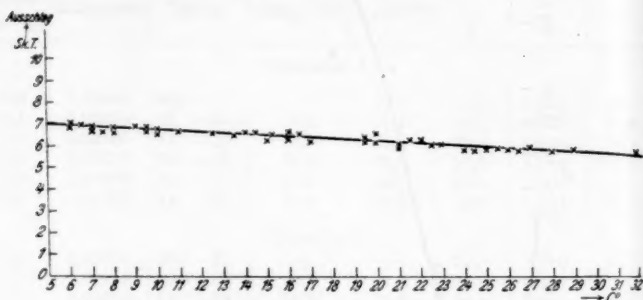


Fig. 8

Tab. 7 stellt schließlich noch die erwähnte Messung der Temperaturabhängigkeit der DEK. von 0,4 Promille NaCl-Lösung dar. Hierzu gehört die Fig. 9.



Temperaturabhängigkeit von NaCl: 0,4 Promille

Fig. 9

Um die Absolutwerte der DEK. zu erhalten, ist es nur notwendig, die Ausschläge in einem Eichmedium zu messen, wozu man am besten Luft ($\epsilon = 1$) verwendet. Die Messung erfolgt genau so, wie mit einer Flüssigkeit, nur wird der Kondensator leer gelassen. Es ist gut darauf zu achten, daß das Ellipsoid ganz trocken ist, da kleine an ihm haftende Flüssigkeitstropfen das Resultat sehr verfälschen können. Auf diese Weise hat schon Fürth¹⁾ festgestellt, daß die DEK. des Wassers zwischen 76 und 82 liegen muß. Dieses Resultat konnte bestätigt werden, eine genauere Bestimmung war leider nicht möglich, da in Luft die Ausschläge sehr klein sind und daher nicht genau genug ablesbar waren und eine höhere Spannung als 120 Volt eff. nicht zur Verfügung stand. Da die DEK. des Wassers durch zahlreiche Forscher nach den verschiedensten Methoden bereits eingehend untersucht wurde²⁾, hat dieser Mangel weiter nichts zu sagen.³⁾

1) R. Fürth, a. a. O.

2) Literatur vgl. bei O. Blüh, a. a. O.

3) Nach den a. a. O. angegebenen Formeln von Fürth kann man die DEK. auch absolut, ohne Eichung, aus den Dimensionen des Ellipsoids, des Kondensators und des Aufhängefadens berechnen, worüber Hr. Fürth demnächst an anderer Stelle berichten wird.

§ 4. Diskussion der Meßergebnisse

Betrachten wir die Zahlen der Tabellen 2—7 bzw. die Kurven der Fig. 5—7, so fällt uns sofort auf, daß die Abhängigkeit der DEK. von der Konzentration bei allen untersuchten Elektrolytlösungen in Wasser den gleichen typischen Verlauf zeigt, nämlich zunächst ein Absinken bis zu einem Minimum und hierauf wieder ein Anwachsen bis über den Wert der DEK. des Wassers, das allmählich schwächer wird und sich für große Konzentrationen einem Sättigungswerte zu nähern scheint.

Zum ersten Male hat in der bereits öfter zitierten Arbeit Fürth¹⁾ aus provisorischen Messungen an NaCl-Lösungen mit seiner Methode den Schluß gezogen, daß die Abhängigkeit der DEK. von der Konzentration diesen Verlauf hat. Die Diskussion des vorigen Paragraphen hat gezeigt, daß die von Fürth vermutete Abhängigkeit der DEK. von der Feldstärke nicht existiert, vielmehr durch Polarisationserscheinungen vorgetauscht wurde, auf welche Möglichkeit übrigens der Autor selbst bereits a. a. O. hingewiesen hat. Seine Messungen können also quantitative Gültigkeit nicht beanspruchen, wohl aber qualitative, da unsere mit derselben, aber einwandfrei umgestalteten Methode durchgeführten Messungen denselben Kurvenverlauf nachgewiesen haben.

Für den Vergleich mit Beobachtungen anderer Autoren steht, streng genommen, überhaupt kein Material zur Verfügung, da unseres Wissens keine andere Untersuchung mit einer Frequenz von 50 Per/Sek. durchgeführt worden ist, mit Ausnahme der zitierten Arbeit von Fürth. Aber auch für wesentlich höhere Frequenzen ist nur ziemlich spärliches Vergleichsmaterial vorhanden. Von den älteren Messungen sehen wir hier ab, da die dort benützten Methoden zum Teil zu unvollkommen und zum Teil zu ungenau sind.²⁾ Von neueren Messungen stehen im wesentlichen die von Lattey³⁾, der mit einer Resonanzmethode bei einer Wellenlänge von etwa 40 m gearbeitet hat, die von Sommer⁴⁾, der die Nernstsche

1) R. Fürth, Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924.

2) Vgl. hierzu den Artikel von E. Schrödinger in Bd. I des Handbuches der El. und des Magn. von L. Graetz, Leipzig 1912.

3) R. T. Lattey, Phil. Mag. 41. S. 829. 1921.

4) S. Sommer, Dissertation Berlin 1923.

Methode bei Frequenzen von etwa 10^6 Sek. benützt hat und die von Walden, Ulich und Werner¹⁾, die eine Resonanzmethode bei einer Wellenlänge von etwa 4,5 m verwenden, zur Verfügung. Lattey konnte nur bis zur Leitfähigkeit $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ vordringen, Sommer bis zu $\sigma = 7 \cdot 10^{-4}$ und Walden, Ulich und Werner bis $\sigma = 10^{-4}$, da ihre Methoden Kapazitätsmethoden sind und die theoretische Grenze der Messungsmöglichkeit bei der Wellenlänge 4,5 m gemäß (1) etwa eine Leitfähigkeit von $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ darstellt.

Die Latteyschen Resultate sind wegen ihrer allzu geringen Genauigkeit zur quantitativen Vergleichung mit unseren Resultaten nicht gut geeignet, sie zeigen bloß, daß die DEK. von KCl, CuSO_4 -Lösungen bis zur Normalität 0,008 die DEK. des Wassers herabsetzen; gegen die Messungen von Walden, Ulich und Werner sind neuerdings experimentelle Bedenken geltend gemacht worden.²⁾ Die Sommerschen Werte sind zum Vergleich mit den unserigen in die Fig. 5 als o eingetragen. Man sieht, daß sie sich in die ausgezogene Kurve ausgezeichnet einfügen, woraus wir den Schluß ziehen können, daß die DEK. der untersuchten Lösungen in dem Konzentrationsintervall 0 bis 0,005-normal und in dem Frequenzintervall 50— 10^6 Per/Sek. keine merkliche Dispersion besitzen.

An nichtwäßrigen Lösungen von Elektrolyten haben Walden, Ulich und Werner³⁾ ebenfalls mit ihrer Resonanzmethode sehr sorgfältige und ausgedehnte Versuche ausgeführt und gefunden, daß die DEK. fast aller untersuchten Lösungen mit wachsender Konzentration zunächst abnehmen. Bei einer Reihe dieser Lösungen gehen dann mit wachsender Konzentration die Kurven durch ein Minimum, um dann wieder anzusteigen, genau so, wie es Fürth früher bei den wäßrigen NaCl-Lösungen, und wie wir es hier bei unseren Lösungen gefunden haben. Sie haben auch, wie oben erwähnt, mit wäßrigen Elektrolytlösungen gearbeitet, ohne daß es ihnen jedoch infolge der begrenzten Brauchbarkeit ihrer Methode

1) P. Walden, H. Ulich und H. Werner, Ztschr. f. phys. Chem. 115. S. 177. 1925; 116. S. 261. 1925.

2) H. Hellmann u. H. Zahn, Phys. Ztschr. 27. S. 636. 1926.

3) P. Walden, H. Ulich u. H. Werner, a. a. O.; ferner P. Walden u. H. Werner, Ztschr. f. phys. Chem. 124. S. 405. 1926.

gelungen wäre, bis zu den Leitfähigkeiten vorzudringen, bei denen das Minimum nach unseren Erfahrungen eintreten muß.

Von weiteren Arbeiten über DEK. wäßriger Elektrolytlösungen nennen wir zunächst noch zwei Arbeiten von Zahn¹⁾, der nach zwei verschiedenen Methoden, die aber für quantitative Messungen nach Angabe des Verfassers nicht gut brauchbar zu sein scheinen²⁾, qualitativ festgestellt hat, daß die DEK. von NaCl- und LiCl-Lösungen erheblich kleiner sind als die des Wassers und zwar, in Übereinstimmung mit unseren Versuchen, die Abnahme bei LiCl größer als bei NaCl.

Hellmann und Zahn³⁾ haben eine Methode ausgearbeitet, welche ebenfalls eine Kapazitätsmethode ist, nämlich die sogen. „2. Drudesche Methode“, bei der aber die DEK. nicht, wie sonst üblich durch eine Resonanzmessung, sondern durch eine Dämpfungsmessung ermittelt wird. Die nach dieser Methode durchgeführten Messungen wurden so ausgeführt, daß die DEK. von wäßrigen Lösungen von NaCl, LiCl und CuSO₄ mit der DEK. von jeweils gleich gut leitenden HCl-Lösungen verglichen wurde. Die Konzentration der untersuchten Lösungen lag zwischen 10^{-2} und $3 \cdot 10^{-1}$ norm. und die Wellenlänge war etwa 1 m.⁴⁾ Die Messungen ergaben bei Salzen vom Typus NaCl stets eine geringe Erniedrigung, bei Salzen vom Typus CuSO₄ zunächst eine Erniedrigung und dann nach Überschreitung eines Minimums eine Erhöhung der DEK. dieser Lösungen mit wachsender Konzentration. Da die Methode für kleine Konzentrationen nicht gut brauchbar ist, wurden die obigen Resultate nach dieser Richtung hin durch Messungen nach der 2. Drudeschen Methode mit Hilfe der üblichen Resonanzmessung, die von den Verfassern verfeinert worden ist, erweitert⁵⁾, wobei sich zeigte, daß in dem von uns untersuchten Konzentrationsgebiet wohl eine kleine Erniedrigung der DEK. gegenüber Wasser

1) H. Zahn, Diskussionsbemerkung zum Vortrag von R. Fürth auf der Naturforscherversammlung in Innsbruck, Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924; Ztschr. f. Phys. 31. S. 362. 1925.

2) H. Zahn, Ann. d. Phys. 80. S. 182. 1926.

3) H. Hellmann u. H. Zahn, Phys. Ztschr. 26. S. 680. 1925; Ann. d. Phys. 80. S. 191. 1926; 81. S. 711. 1926.

4) Bei dieser Frequenz konnte bis zu Leitfähigkeiten von etwa $4 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ gemessen werden.

5) H. Hellmann u. H. Zahn, Phys. Ztschr. 27. S. 636. 1926.

zu konstatieren ist, die aber viel kleiner ist als die Erniedrigungen, die von uns und den oben zitierten Forschern stets gefunden wurden.

Es erscheint bemerkenswert, daß schon Drude¹⁾ selbst mit seiner 2. Methode für Elektrolytlösungen bis zu Leitfähigkeiten von $5 \cdot 10^{-3}$ bei etwa 70 cm Wellenlänge keine wesentliche Änderung der DEK. des Wassers konstatieren konnte. Dasselbe wurde von Fürth²⁾ festgestellt, der fand, daß sich die DEK. einer $5 \cdot 10^{-2}$ norm. HCl-Lösung gemäß dieser Methode bei der Wellenlänge 70 cm untersucht, von der des Wassers nicht wesentlich unterscheidet. Die auffallende Diskrepanz zwischen den in den beiden letzten Absätzen referierten Untersuchungen und den weiter oben wiedergegebenen bzw. den unsrigen dürfte sich wohl kaum anders als durch die Verschiedenheit der verwendeten Frequenzen erklären lassen. Wir sahen oben, daß in dem Frequenzbereich von 50 bis 10^6 Per/Sek. die untersuchten Lösungen keine Dispersion aufweisen. Die Dispersion müßte also in dem Gebiet zwischen $\lambda = 300$ m und $\lambda = 1$ m einsetzen. Obzwar Hellmann und Zahn diese Deutung der Versuche von vornherein abzulehnen scheinen, und eher geneigt sind, die Diskrepanz auf Fehler in den Messungen aller anderen Forscher zurückzuführen, scheint mir doch die obige Auffassung, auf die ich von Hrn. Fürth freundlichst hingewiesen wurde, durchaus nicht der Plausibilität zu entbehren, da ja die eingangs erwähnten³⁾ Messungen von Colley, Lattey, Mie, Weichmann u. a. erwiesen hatten, daß das Wasser und verschiedene wäßrige Lösungen gerade in diesem Frequenzgebiet ein Absorptionsspektrum besitzen.

Die theoretische Deutung des beobachteten Funktionsverlaufes ist zum ersten Male von Fürth⁴⁾ gegeben worden, der die Änderung der DEK. des Wassers durch die gelösten Substanzen als Superposition zweier Wirkungen, einer erniedrigenden und einer erhöhenden erklärt, von denen die erstere schon bei kleinen Konzentrationen, die letztere erst bei höheren Konzentrationen in Erscheinung tritt. Später ist

1) P. Drude, Wied. Ann. 59. S. 61. 1896.

2) R. Fürth, Ann. d. Phys. 70. S. 63. 1923.

3) Vgl. Fußnote 3, S. 429.

4) R. Fürth, Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924.

diese Deutung dann auch von Walden, Ulich und Werner¹⁾ angenommen worden. Die erniedrigende Wirkung kommt dadurch zustande, daß die Dipole des Wassers durch die starken Felder in der Nähe der Ionen der gelösten Substanz festgehalten werden und so zum Teil der Polarisierung durch das äußere Feld verloren gehen.²⁾ Die Ionen werden dabei hydratisiert. Die Erhöhung der DEK. hat man dem Auftreten von Komplexen mit hohem Dipolmoment zuzuschreiben, welche entweder aus undissoziierten Molekülen des Elektrolyten, oder aus anderen Ionenkomplexen oder aber aus Verbindungen der Ionen mit den Dipolen des Wassers gebildet sind.³⁾

Der experimentelle Befund stimmt mit dem theoretischen insofern überein, als sich erstens, wie oben bereits erwähnt, hieraus die charakteristische Gestalt der $\epsilon(c)$ -Kurven erklären läßt. Ferner folgt aus der Theorie, daß die Änderungen der DEK. um so größer sein müssen, je stärker *cet. par.* die Felder um die Ionen sind, da hierdurch sowohl die Hydratation als auch die Komplexbildung erleichtert wird. Nun sind aber die Ionenfelder um so stärker, je kleiner die Ionenradien sind. Wir sollten also erwarten, daß die Steilheit des absteigenden Astes der $\epsilon(c)$ -Kurven mit der Ionengröße abnimmt, und das Minimum mit abnehmender Ionengröße immer tiefer wird und gleichzeitig nach links rückt. Dies ist nun, wie ein Blick auf die Fig. 6 zeigt, in der Tat der Fall. Vergleichen wir die Reihe der untersuchten Chloride, so sehen wir, daß sich nach den obigen Gesichtspunkten die Kationen dieser Verbindungen in einer Reihe folgendermaßen anordnen: K, Na, Li, H. Dies ist nun aber genau die Reihenfolge dieser Elemente im periodischen System, und zwar nehmen, wie aus den Arbeiten von Born⁴⁾ hervorgeht, die Ionenradien in dieser Reihe regelmäßig ab.

Der Erniedrigungseffekt läßt sich nach verschiedenen theo-

1) P. Walden, H. Ulich u. H. Werner, a. a. O.

2) Diese Deutung ist zum ersten Male von O. Blüh, *Ztschr. f. Phys.* 25. S. 220. 1924 gegeben worden; vgl. ferner E. Hückel, *Ztschr. f. Phys.* 26. S. 93. 1925; H. Sack, *Phys. Ztschr.* 27. S. 208. 1926.

3) Vgl. R. Fürth, *Ann. d. Phys.* 70. S. 63. 1923; O. Blüh, *Ztschr. f. phys. Chem.* 106. S. 341. 1923

4) M. Born, *Ztschr. f. Phys.* 1. S. 221. 1920.

retischen Ansätzen quantitativ behandeln¹⁾, ein Vergleich der beobachteten DEK.-Werte mit den nach der Theorie berechneten zeigt zwar, wie oben erwähnt, die richtige Reihenfolge mit dem Ionenradius, dagegen keine quantitative Übereinstimmung. Die theoretischen Erniedrigungen sind viel kleiner als die beobachteten. Daraus müssen wir schließen, daß in Wirklichkeit die Hydratation der Ionen viel größer ist, als man sie nach dieser Theorie erwarten sollte, was aber mit einer Reihe anderweitiger Erfahrungstatsachen bezüglich von Lösungen im Einklang zu sein scheint. Es erscheint notwendig, die Theorie im Hinblick auf diese Unstimmigkeiten entsprechend zu verbessern. Was den Erhöhungseffekt betrifft, so ist es zunächst ebenfalls auffallend, daß, wie man aus den Lagen der Minima in unseren Kurven schließen muß, die Komplexbildung in diesen Lösungen schon bei Konzentrationen von 0,05-norm. einsetzt, für die man sonst allgemein in starken Elektrolytlösungen in Wasser vollständige Dissoziation anzunehmen pflegt.²⁾ Doch findet man auch zu dieser Erscheinung bemerkenswerte Parallelen. So hat z. B. Ullmann³⁾ gefunden, daß in einer Elektrolytlösung (KMnO_4) der Diffusionskoeffizient im Gebiete von 0 bis $\frac{1}{2}$ Prozent, d. i. von 0 bis 0,03-norm. auf den dritten Teil seines Wertes für unendliche Verdünnung herabsinkt, was darauf zurückzuführen ist, daß sich die Teilchen der Lösung zu Komplexen zusammenschließen. Wir sehen also auch hier, wie bei unseren Versuchen, einen Hinweis auf die Bildung von Komplexen bei so kleinen Konzentrationen. Es wäre interessant, auch diese Erscheinung theoretisch zu deuten. Ebenso ist bisher die erwähnte Dispersion beim Übergang zu den hohen Frequenzen, d. h. das sehr starke Zurückgehen der beobachteten Effekte bei diesen Frequenzen, theoretisch unerklärt.

Was die gemessene Temperaturabhängigkeit der 0,4 Promille NaCl-Lösung betrifft, so kann man auch hier einen Vergleich mit Beobachtungen anderer Autoren direkt nicht vornehmen, da solche Untersuchungen bisher noch nicht angestellt

1) Vgl. Fußnote 2, S. 453.

2) Vgl. die eingangs erwähnten Arbeiten von P. Debye und E. Hückel und von N. Bjerrum.

3) E. Ullmann, Ztschr. f. Phys. 41. S. 301. 1927.

worden sind. Zum Vergleich stehen nur die zahlreichen Arbeiten über die Temperaturabhängigkeit der DEK. des Wassers zur Verfügung¹⁾, die übereinstimmend einwandfrei gezeigt haben, daß die DEK. des Wassers mit der Temperatur abnimmt, wie es die Debyesche Theorie der Dielektrika verlangt. Ein Vergleich der neuesten dieser Untersuchungen von Fr. L. Kockel²⁾ mit den unsrigen zeigt, daß die Abnahme der DEK. pro 1° C für das reine Wasser ungefähr halb so groß ist wie für die untersuchte Kochsalzlösung. Auch diese Tatsache harret ihrer theoretischen Deutung.

Zusammenfassung

1. Die Fürthsche Methode zur Messung der DEK. gutleitender Flüssigkeiten wird verbessert und zur einwandfreien Messung der DEK. von Elektrolytlösungen bis zu Leitfähigkeiten von $4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ mit einem mittleren Fehler von 2 bis 3 Proz. brauchbar gemacht.

2. Mit dieser Methode werden bei einer Frequenz von 50 Per/Sek. Messungen der DEK. von Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration durchgeführt, und zwar für KCl, NaCl, LiCl, HCl und NaOH in Wasser. Die Kurven zeigen durchgehends mit wachsender Konzentration zunächst eine Abnahme der DEK. bis zu einem Minimum, hierauf wieder ein Anwachsen bis über den Wert der DEK. des Wassers hinaus, worauf sie dann allmählich in einen Sättigungswert einzubiegen scheinen.

3. Die Steilheit des absteigenden Astes nimmt bei den Chloriden in der Reihenfolge der Kationen K, Na, Li, H zu, gleichzeitig rückt das Minimum zu immer kleineren Konzentrationen und wird immer tiefer.

4. Die Messungen der DEK. von KCl- und LiCl-Lösungen in Wasser bei der Frequenz 10⁶ Per/Sek. von Sommer fügen sich in die gemessenen Kurven sehr gut ein, die DEK. dieser Lösungen haben also in dem Frequenzintervall von 50 bis 10⁶ Per/Sek. keine Dispersion. Die Messungen von Hellmann

1) Literaturübersicht in dem oben zitierten Artikel von E. Schrödinger.

2) L. Kockel, Ann. d. Phys. 77. S. 417. 1925.

und Zahn bei der Frequenz $3 \cdot 10^8$ Per/Sek. ergeben nur unwesentliche Beeinflussungen der DEK. des Wassers durch die gelösten Salze, so daß also das Frequenzgebiet von 10^6 bis $3 \cdot 10^8$ Per/Sek. ein Dispersionsgebiet der DEK. sein muß.

5. Die beobachtete Gestalt der Funktion $\varepsilon(c)$ läßt sich nach dem Vorgange von Fürth durch eine Superposition der Richtwirkung der Ionen auf die Dipole des Wassers und der Bildung von Ionenkomplexen deuten. Quantitative Übereinstimmung mit der Theorie in ihrer jetzigen Gestalt besteht nicht, wohl aber eine qualitative Übereinstimmung bezüglich der Gestalt der Kurven in Abhängigkeit vom Radius der gelösten Ionen.

Prag, April 1927.

Zusatz bei der Korrektur

Nach Abschluß dieser Arbeit erschien in der Phys. Zeitschr. 28. S. 199. 1927 eine Arbeit von H. Sack, in der einige Resultate von Bestimmungen der DEK. von Elektrolytlösungen nach der Methode von Nernst mit $2 \cdot 10^6$ Per/Sek. bis zu Konzentrationen von $1,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter mitgeteilt werden. In dem kleinen untersuchten Konzentrationsbereich kann man die gefundenen Erniedrigungen der DEK. als lineare Funktionen von c ansehen, die sich durch eine Formel von der Gestalt

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 - \gamma \cdot c)$$

darstellen lassen. Der Wert der Konstanten γ ergab sich zu 6,9 für KCl, 7,1 für NaCl und 7,4 für LiCl. Gemäß Fig. 6 lassen sich unsere Beobachtungen ebenfalls für kleine c durch die obige Formel darstellen mit folgenden Werten der Konstanten: 6,5 für KCl, 14 für NaCl und 16 für LiCl. Die Übereinstimmung für KCl ist vollkommen, für die beiden anderen Salze weniger gut, was aber darauf beruhen dürfte, daß von mir so kleine Konzentrationen nicht untersucht wurden und daher der Anfang der Kurven mehr oder weniger willkürlich ist. Die Größenordnung ist jedenfalls dieselbe. Herr Sack gibt auch eine theoretische Deutung der obigen Formel auf Grund der Richtung der Wasserdipole im Ionenfeld, wobei sich der Wert von γ , unabhängig vom Ionenradius, zu 3,0 ergibt. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung mit den experimentellen Werten beweist die qualitative Richtigkeit der theoretischen Vorstellung, die tatsächliche Diskrepanz der Zahlenwerte und die Tatsache, daß die Theorie die Abhängigkeit vom Ionenradius nicht richtig wiedergibt, scheint aber doch darauf hinzudeuten, daß die in der Theorie steckenden vereinfachenden Annahmen zur Darstellung der wahren Verhältnisse nicht ganz genügen.

(Eingegangen 23. April 1927)



Fig. 2

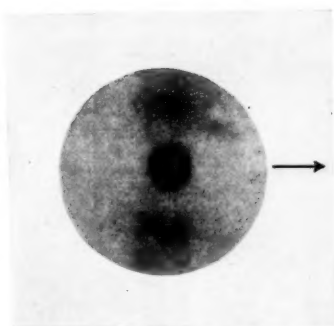


Fig. 3

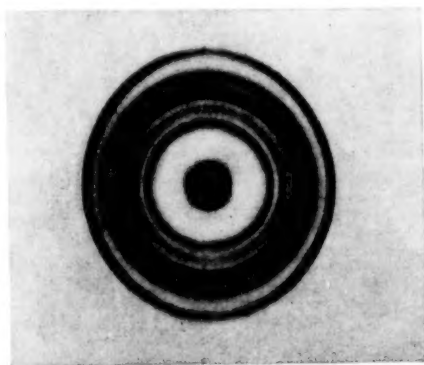


Fig. 4

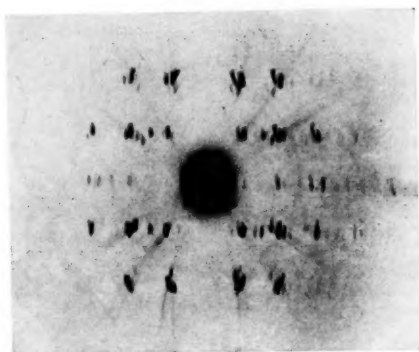


Fig. 5



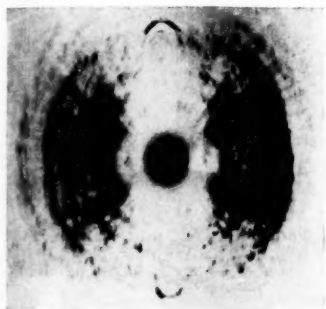


Fig. 6

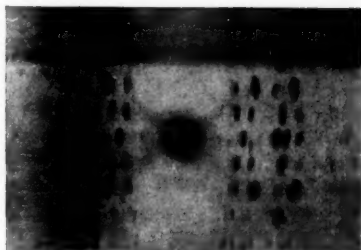


Fig. 7

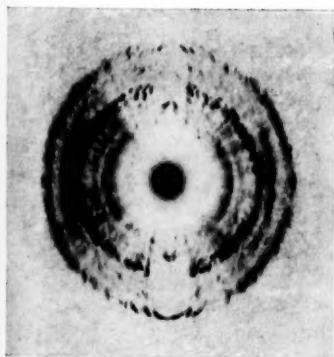


Fig. 8

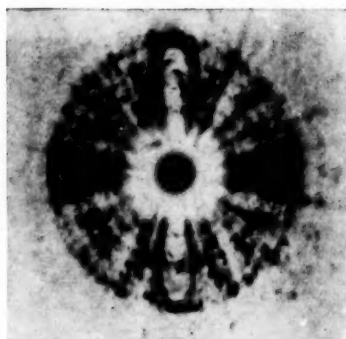


Fig. 9